

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Robson da Silva

**INVESTIGAÇÃO DA INTERFACE TiO_2 /ELETRÓLITO EM
CÉLULAS SOLARES DE CORANTES POR MÉTODOS DE
DINÂMICA MOLECULAR E ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Florianópolis(SC)

2011

Robson da Silva

**INVESTIGAÇÃO DA INTERFACE TiO_2 /ELETRÓLITO EM
CÉLULAS SOLARES DE CORANTES POR MÉTODOS DE
DINÂMICA MOLECULAR E ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Química para a obtenção
do Grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luís Guilherme de
Carvalho Rego

Coorientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto
Caramori

Florianópolis(SC)

2011

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca Central.

Tamanho: 7cm x 12 cm

Fonte: Times New Roman 9,5

Maiores informações em:

<http://www.bu.ufsc.br/design/Catalogacao.html>

Robson da Silva

**INVESTIGAÇÃO DA INTERFACE TiO_2 /ELETRÓLITO EM
CÉLULAS SOLARES DE CORANTES POR MÉTODOS DE
DINÂMICA MOLECULAR E ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis(SC), 21 de fevereiro 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador

Prof. Dr. Luís Guilherme de Carvalho Rego
Orientador

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Prof. Dr. Santiago Francisco Yunes

A todos os usuários e apoiadores do uso de
software livre

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade e a todos os servidores, técnicos e professores que colaboraram direta e indiretamente para o bom andamento de meu trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento pelo apoio financeiro.

Ao professor Luís Guilherme de Carvalho Rego pela orientação, conhecimento, apoio e incentivo durante todo o mestrado. Ao professor Giovanni Finoto Caramori pela coorientação, incentivo e conhecimento transmitido durante o curso.

Sendo um químico trabalhando em uma área em que há uma maior quantidade de físicos, tive a oportunidade de conhecer várias pessoas dos dois departamentos. Agradeço especialmente aos colegas do curso de mestrado em Química da UFSC e do laboratório de mecânica estatística do departamento de Física da UFSC.

Aos professores que colaboraram na pesquisa, José A. Freire, da Universidade Federal do Paraná, Daniel Laria e Javier Rodriguez, da Universidade de Buenos Aires (ARG) e Victor S. Batista, da Universidade de Yale (EUA).

A todos os que contribuíram com sugestões, críticas ou dicas de como resolver alguns dos problemas que apareceram durante o desenvolvimento desta dissertação.

À minha família e amigos de longa data que me apoiaram e contribuíram para o bom andamento do trabalho.

Nós começamos confusos, e terminamos confusos num nível mais elevado.

Autor desconhecido

RESUMO

As propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas da interface TiO_2 /eletrólito em células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) foram estudadas por simulações de dinâmica molecular e cálculos de estrutura eletrônica. Este estudo esclarece várias questões sobre os mecanismos responsáveis pela recombinação de foto-elétrons com as espécies redox presentes no eletrólito (corrente escura), levando em consideração a influência dos defeitos presentes na superfície, a dinâmica do solvente e a presença de piridina na interface. A barreira de energia livre para a adsorção de espécies redox na superfície de TiO_2 foi calculada. Cálculos de estrutura eletrônica para o sistema TiO_2 /eletrólito evidenciam mecanismos distintos para a recombinação de diferentes espécies redox. O estudo proporciona um entendimento melhor acerca dos processos moleculares que ocorrem nessa interface e deve estimular mais investigações teóricas e experimentais.

Palavras-chave: Células solares de corantes. Interfaces de TiO_2 . Dinâmica molecular.

ABSTRACT

The structural, energetic and electronic properties of the TiO_2 /electrolyte interface in dye sensitized solar cells (DSSC) is studied by molecular dynamics simulations and electronic structure calculations. The investigation enlightens the mechanisms responsible for the recombination of photoelectrons with redox species in the electrolyte (back-reaction effect), taking into account the important influence of surface defects, the underlying solvent dynamics and the presence of pyridine at the interface. The free energy barrier for the adsorption of redox species at the TiO_2 surface is calculated. Electronic structure calculations of the TiO_2 /redox/solvent system evidence the distinct recombination mechanisms for the different redox species. The study provides a deeper insight on the molecular processes taking place at the interface and should stimulate further theoretical and experimental investigations.

Keywords: Dye-sensitized solar cells. TiO_2 interfaces. Molecular Dynamics.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Aproveitamento de energia solar e o potencial uso desta fonte de energia renovável. Em cada região está especificada a quantidade de energia elétrica gerada a partir de raios solares durante 2006, em gigawatts-hora. Figura adaptada de (JOHNSON, 2009)..... | 27 |
| Figura 2 | Representação do funcionamento de uma célula solar de corantes e os principais processos envolvidos. | 30 |
| Figura 3 | Representação do formato de um cristal de TiO_2 anatase (<i>esquerda</i>) e as superfícies estequiométricas (101) e (001) (<i>direita</i>); os átomos de oxigênio estão representados em vermelho e os de Ti em preto. Figuras adaptadas de (LAZZERI; VITTADINI; SELLONI, 2001) e (VITTADINI et al., 1998). | 32 |
| Figura 4 | Esquema dos níveis energéticos em uma célula solar de corantes. As setas em vermelho (τ_r) denotam a recombinação eletrônica, responsável pela corrente escura e a diminuição da eficiência da célula. As setas em azul, τ_i e τ_c , são referentes ao processo de injeção eletrônica e regeneração do corante, respectivamente. | 33 |
| Figura 5 | Representação de dois cromóforos utilizados em células solares de corantes: alizarina (<i>esquerda</i>), um corante orgânico, e o complexo $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$ (<i>direita</i>). Figuras adaptadas de (DUNCAN; PREZHDO, 2007) | 34 |
| Figura 6 | Complexos derivados do Alq3 (REGO et al., 2009), visando sua aplicação em células solares de corantes. Foi encontrada uma alta taxa de injeção eletrônica e uma boa absorção no visível, em especial, para o complexo 2 (<i>direita</i>). | 35 |
| Figura 7 | Ilustração de alguns termos fundamentais presentes nos campos de força. Figura adaptada de Allen (ALLEN; TILDESLEY, 1989)... | 47 |
| Figura 8 | Potencial de Lennard-Jones em função da distância interatômica r_{ij} . Figurada adaptada de Levine (LEVINE, 2000)..... | 49 |
| Figura 9 | Representação de um sistema periódico bidimensional. A caixa em azul representa a parte do sistema considerado nos cálculos na convenção de imagem mínima e o círculo em vermelho representa o raio de corte. Figura adaptada de Allen (ALLEN; TILDESLEY, 1989). | 51 |
| Figura 10 | Diferença entre passos para o cálculo de $\mathbf{r}(t + \delta t)$ no algoritmo de Verlet (a) e <i>leapfrog</i> (b). As setas indicam os passos sucessivos na implementação de cada algoritmo, e as variáveis armazenadas estão em vermelho. As variáveis \mathbf{r} , \mathbf{v} e \mathbf{a} do lado esquerdo representam a posição, | |

| | |
|--|----|
| velocidade e aceleração dos átomos. Figura adaptada de Allen (ALLEN; TILDESLEY, 1989)..... | 54 |
| Figura 11 Representação da molécula de ACN. | 74 |
| Figura 12 Funções de distribuição radial para a ACN..... | 76 |
| Figura 13 Estrutura otimizada do TiO ₂ -anatase(101) perfeitamente estequiométrica. | 77 |
| Figura 14 Configuração típica da interface TiO ₂ /ACN (<i>esquerda</i>) e função de distribuição linear da interface (<i>direita</i>). | 78 |
| Figura 15 Superfície superior da supercélula de TiO ₂ otimizada, reduzida com a retirada do oxigênio O _{2c} . O defeito está evidenciado pelo aumento dos átomos Ti _{5c} , O _{3c} e Ti _{4c} | 80 |
| Figura 16 Estrutura da interface do TiO ₂ -anatase reduzido, TiO ₂ (O _{2c})/ACN. A imagem mostra parte da superfície de TiO ₂ em que os átomos de O _{2c} estão ausentes. | 81 |
| Figura 17 Função de densidade linear para a interface TiO ₂ /ACN com defeitos O _{2c} | 81 |
| Figura 18 Configuração típica para a interface TiO ₂ (O _{3c})/ACN (<i>esquerda</i>) e função de densidade linear para a interface TiO ₂ /ACN com defeitos O _{3c} (<i>direita</i>). Observa-se perfil semelhante à figura 14(b), em que a superfície está perfeitamente estequiométrica. | 82 |
| Figura 19 Modelo utilizado para a obtenção da curva de potencial calculada via MP2/LANL2DZ. O complexo [Ti(OH) ₄ (H ₂ O)] foi utilizado para a obtenção de $E(z)$ para as espécies I ₃ ⁻ , I ₂ e I ₂ ^{•-} | 83 |
| Figura 20 Acima: Potencial de força média $W(z)$ descrevendo as interações efetivas entre I ₃ ⁻ , I ₂ ^{•-} , I ₂ e I ⁻ em ACN e a superfície de TiO ₂ na vizinhança do defeito referente a ausência de O _{2c} ²⁻ . Abaixo: Comparação da curva de energia potencial <i>ab initio</i> entre o complexo TiO ₅ H ₆ e as espécies redox, incluindo I ₃ ⁻ (linha tracejada), I ₂ ^{•-} (linha sólida) e I ₂ (linha pontilhada) e o cálculo obtido através de mecânica molecular, descrito por símbolos... .. | 85 |
| Figura 21 Configurações típicas da interface TiO ₂ /Eletrólito/ACN. À esquerda estão identificadas as diferentes camadas da interface, enquanto à direita estão explicitados os diferentes estados \mathcal{A} e \mathcal{B} | 86 |
| Figura 22 Configurações do I ₂ ^{•-} (esquerda) e I ₃ ⁻ (direita) adsorvidos na vacância de O _{2c} ²⁻ na interface de TiO ₂ /ACN. Os íons Ti _{4c} e Ti _{5c} no defeito estão demonstrados na cor azul, enquanto os outros titânios em verde e o oxigênio em vermelho. Por motivos de clareza, as moléculas de ACN não estão demonstradas. | 87 |
| Figura 23 Modelo utilizado para a obtenção de curvas de adsorção (<i>direita</i>) e as curvas de adsorção para o sistema TiO ₂ -piridina obtidas por | |

| | |
|---|-----|
| métodos de primeiros princípios (vermelho) e mecânica molecular (preto) (<i>esquerda</i>). | 89 |
| Figura 24 Típica estrutura da superfície (101) da anatase recoberta por 12 moléculas de Pyr, representando uma concentração de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 90 |
| Figura 25 Típica estrutura da superfície (101) da anatase saturada por moléculas de piridina (<i>esquerda</i>) e a configuração típica de <i>herring-bone</i> mais estável (<i>direita</i>). | 91 |
| Figura 26 Uma imagem do sistema $\text{TiO}_2/\text{Pyr}/\text{ACN}$ (<i>esquerda</i>) e a função de distribuição radial para o solvente ACN na interface (<i>direita</i>). | 92 |
| Figura 27 Densidade de estados projetada (PDOS) para a interface contendo $\text{TiO}_2/\text{I}_2/\text{ACN}$, incluindo a projeção nos estados do TiO_2 (preto), ACN (vermelho) e I_2 (azul, $\times 20$). O nível de Fermi é colocado como zero. Painéis (A) e (B) correspondem a duas configurações representativas com o I_2 em meio a ACN (A), ou adsorvido no defeito do TiO_2 (B), com os picos individuais ampliados por uma gaussiana com FWHM = 100 mV. Painéis (C) e (D) são as médias correspondentes das PDOS de um ensemble de configurações amostrados por simulações de dinâmica molecular a $T=298 \text{ K}$. O lado esquerdo do diagrama demonstra os desvios de energia dos orbitais de fronteira do I_2 | 97 |
| Figura 28 Diagrama da interface $\text{TiO}_2/\text{I}_2/\text{ACN}$, demonstrando o processo proposto de injeção eletrônica da banda de condução do TiO_2 para um orbital formado entre a combinação do TiO_2 e I_2 | 99 |
| Figura 29 Densidade de estados projetada (PDOS) para a interface contendo $\text{TiO}_2/\text{I}_3^-/\text{ACN}$, incluindo a projeção nos estados do TiO_2 (preto) e I_3^- (azul, $\times 5$). O nível de Fermi é colocado como zero. Painéis (A) e (B) correspondem a duas configurações representativas com o I_3^- em meio a ACN (A), ou adsorvido no defeito do TiO_2 (B), com os picos individuais ampliados por uma gaussiana com FWHM = 100 mV. Painéis (C) e (D) são as médias correspondentes das PDOS de um ensemble de configurações amostrados por simulações de dinâmica molecular a $T=298 \text{ K}$. O lado esquerdo do diagrama demonstra os desvios de energia dos orbitais de fronteira do I_3^- | 100 |
| Figura 30 Diagrama da interface $\text{TiO}_2/\text{I}_3^-/\text{ACN}$, demonstrando o processo sugerido de injeção eletrônica da banda de condução do TiO_2 para o LUMO do I_3^- | 101 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|---|-----|
| Tabela 1 | Resultados da simulação de DM para dois cubos de ACN. ... | 75 |
| Tabela 2 | Parâmetros de MM. | 119 |
| Tabela 3 | Parâmetros intermoleculares de MM. | 120 |
| Tabela 4 | Parâmetros de ligação de MM. | 120 |
| Tabela 5 | Parâmetros angulares de MM. | 121 |
| Tabela 6 | Parâmetros para os ângulos diedrais de MM. | 121 |
| Tabela 7 | Parâmetros EHT otimizados. | 123 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------|---|
| <i>CSSC</i> | Célula solar sensibilizada por corante |
| <i>VB</i> | Banda de valência |
| <i>CB</i> | Banda de condução |
| <i>HOMO</i> | Orbital ocupado de mais alta energia |
| <i>LUMO</i> | Orbital não-ocupado de mais baixa energia |
| <i>MLCT</i> | Transferência de carga metal-ligante |
| <i>Alq3</i> | Tris(8-hidróxiquinolina)alumínio(III) |
| <i>IPCE</i> | Eficiência de conversão fóton-corrente |
| <i>QM</i> | Mecânica quântica |
| <i>MM</i> | Mecânica molecular |
| <i>FF</i> | Campo de força |
| <i>PBC</i> | Condições periódicas de contorno |
| <i>PME</i> | <i>Particle-mesh Ewald</i> |
| <i>PPPM</i> | <i>Particle-particle/particle-mesh</i> |
| <i>NVE</i> | Ensemble microcanônico |
| <i>NVT</i> | Ensemble canônico |
| <i>NPT</i> | Ensemble isotérmico-isobárico |
| <i>PES</i> | Superfície de energia potencial |
| <i>TOM</i> | Teoria do orbital molecular |
| <i>TLV</i> | Teoria da ligação de valência |
| <i>CLOA</i> | Combinação linear de orbitais atômicos |
| <i>OM</i> | Orbital molecular |
| <i>MP</i> | Møller-Plesset |

| | |
|----------------------|--|
| <i>CC</i> | <i>Coupled cluster</i> |
| <i>CI</i> | Interação de configuração |
| <i>HF</i> | Hartree–Fock |
| <i>SCF</i> | Campo autoconsistente |
| <i>DFT</i> | Teoria do funcional da densidade |
| <i>KS</i> | Kohn-Sham |
| <i>LDA</i> | Aproximação local da densidade |
| <i>GGA</i> | Aproximação do gradiente generalizado |
| <i>STO</i> | Orbitais do tipo Slater |
| <i>VSIP</i> | Potencial de ionização da camada de valência |
| <i>EHT</i> | Teoria de Hückel estendida |
| <i>ACN</i> | Acetonitrila |
| <i>RDF</i> | Função de distribuição radial |
| <i>LDF</i> | Função de distribuição linear |
| <i>4TBP</i> | 4-terc-butilpiridina |
| <i>Pyr</i> | Piridina |
| <i>DOS</i> | Densidade de estados |
| <i>PDOS</i> | Densidade de estados projetada |
| <i>E_F</i> | Energia de Fermi |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| 1 INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA | 27 |
| 1.2 CÉLULA SOLAR DE CORANTES | 29 |
| 2 OBJETIVOS | 41 |
| 3 MÉTODOS TEÓRICOS | 43 |
| 3.1 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL | 43 |
| 3.2 MÉTODOS CLÁSSICOS | 45 |
| 3.2.1 Mecânica molecular | 45 |
| 3.2.2 Dinâmica molecular clássica | 53 |
| 3.2.3 Acoplamento de temperatura e pressão | 55 |
| 3.3 MÉTODOS QUÂNTICOS | 59 |
| 3.3.1 Teoria de Hartree-Fock | 61 |
| 3.3.2 Teoria do funcional da densidade | 63 |
| 3.3.3 Teoria de Hückel estendida | 69 |
| 3.4 IMPLEMENTAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS | 71 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 73 |
| 4.1 DESCRIÇÃO DO SOLVENTE: CH ₃ CN | 73 |
| 4.2 INTERFACE TiO ₂ /ACETONITRILA | 76 |
| 4.3 A INCLUSÃO DE DEFEITOS NO TiO ₂ | 79 |
| 4.4 ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS | 82 |
| 4.5 PASSIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE TiO ₂ | 88 |
| 4.6 ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS INTERFACES CONTENDO TiO ₂ -ELETRÓLITO | 92 |
| 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 103 |
| Referências Bibliográficas | 107 |
| APÊNDICE A – Parâmetros utilizados nas simulações | 119 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA

A preocupação global com as consequências ambientais produzidas pelo consumo de combustíveis fósseis tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Atualmente, a queima de combustíveis fósseis corresponde a aproximadamente 80% da demanda mundial de energia (CRABTREE; LEWIS, 2007) devido a seu baixo custo econômico em comparação à outras fontes de energia. Porém, a utilização de combustíveis fósseis produz gases que aumentam a poluição atmosférica, além de lançar vários outros resíduos nocivos à saúde na atmosfera. A necessidade de novas formas de energia, renováveis e sustentáveis, tem impulsionado a pesquisa, o desenvolvimento e o uso de tecnologias alternativas de energia.

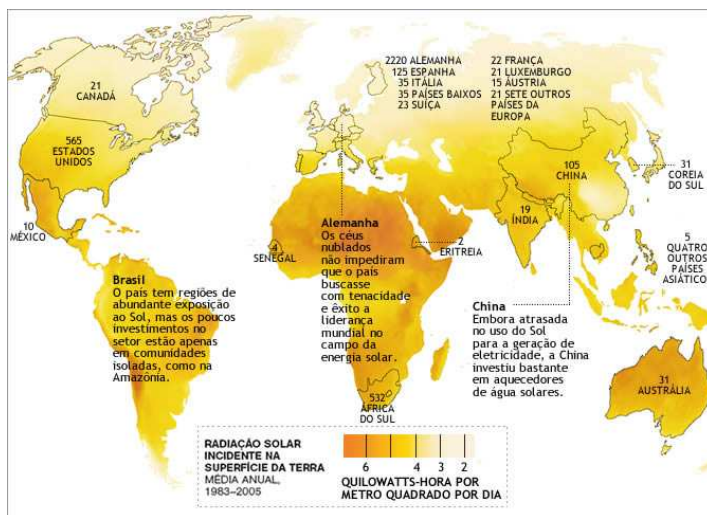


Figura 1: Aproveitamento de energia solar e o potencial uso desta fonte de energia renovável. Em cada região está especificada a quantidade de energia elétrica gerada a partir de raios solares durante 2006, em gigawatts-hora. Figura adaptada de (JOHNSON, 2009).

Fontes renováveis de energia são aquelas em que a taxa de utilização é inferior a taxa de renovação. A busca por novas fontes de energia já é uma

necessidade real, e vários países têm investido em fontes de energia limpa, para a substituição das tradicionais, como o petróleo e o carvão. Entre as principais fontes de energia renovável estão a energia eólica, a geotérmica, a hidrelétrica, a energia solar e a biomassa.

Ao contrário das demais, a energia solar é praticamente ilimitada (figura 1). Uma hora de radiação solar na Terra fornece 14 TW-ano de energia, quase o mesmo que o consumo energético anual do planeta. A energia solar é não poluente e disponível em todos os continentes. Atualmente, a energia fotovoltaica contribui somente com uma pequena porção (cerca de 0,03%) do uso global de energia, mas o crescimento anual do mercado de células solares é intenso, crescendo cerca de 40% ao ano, liderado principalmente pela Alemanha e Japão (ARUNACHALAM V. S.; FLEISCHER, 2008).

O aproveitamento da energia do Sol em larga escala, para a produção de eletricidade e de combustíveis (por exemplo, a produção de H_2 por fotólise da água), é uma possibilidade real para países com grande irradiação solar. As duas formas mais importantes de utilização da energia solar são a produção de eletricidade em células solares (células fotovoltaicas) e o aquecimento solar direto (termossolares). Em ambos os casos a eficiência de conversão de energia solar é baixa. A baixa eficiência dos processos atualmente utilizados demonstra que a pesquisa científica básica e tecnológica são necessárias para tornar o uso da energia solar mais viável em países com grande irradiação solar. Existem vários desafios para o desenvolvimento de células solares fotovoltaicas. As células devem ser eficientes e estáveis, e seu custo de fabricação deve ser competitivo. Na família de células solares estão incluídas aquelas constituídas por filmes finos, estruturas amorfas e materiais policristalinos, cada uma com suas características próprias, seja em custo ou eficiência de conversão. A primeira geração de células solares, representada pelas células de silício cristalino extremamente puro com uma única junção, pode alcançar eficiências de conversão de 25% (CRABTREE; LEWIS, 2007). São as células mais disponíveis comercialmente, porém seu custo elevado e seu baixo limite termodinâmico de eficiência de conversão (31%) (CRABTREE; LEWIS, 2007) têm diminuído o interesse em novas aplicações.

A segunda geração de células solares é composta por dispositivos de baixo custo e eficiência. Estão associadas com a utilização de filmes finos, uma tecnologia que utiliza o mínimo de material e possui baixo custo de fabricação. As células de segunda geração mais comuns são as de seleneto de gálio-índio-cobre (CIGS), telureto de cádmio (CdTe), silício amorfo (A-Si) e silício nanocristalino (nc-Si).

A terceira geração de células solares é composta por células de alta eficiência e custo próximo aos das células de segunda geração. As células de terceira geração podem utilizar-se de vários mecanismos para aumentar a

eficiência, como multiplicação de portadores de carga, extração de elétrons de alta energia, junções múltiplas e concentração de luz solar (CRABTREE; LEWIS, 2007). Por exemplo, células solares que utilizam multijunções, com várias camadas combinadas para capturar diferentes comprimentos de onda da luz, podem alcançar eficiência teórica de conversão de 66% para estes dispositivos (CRABTREE; LEWIS, 2007).

Vários outros dispositivos para converter luz em eletricidade têm sido desenvolvidos. Estruturas de *quantum dots* têm alcançado eficiências elevadas, próximas ao seu limite teórico de 42% (CRABTREE; LEWIS, 2007). Células fotovoltaicas orgânicas, por outro lado, compensam sua baixa eficiência com a promessa de baixos custos de produção (ARUNACHALAM V. S.; FLEISCHER, 2008). Uma outra alternativa de conversão de luz em eletricidade é a utilização de células solares sensibilizadas por corantes (CSSC). As células solares de corantes são dispositivos híbridos baseados em um semicondutor de baixo custo, geralmente TiO_2 , sensibilizado por um corante que captura a radiação solar, e são o objetivo de estudo deste trabalho. Na seção seguinte descrevemos os mecanismos de funcionamento das células solares sensibilizadas por corantes.

1.2 CÉLULA SOLAR DE CORANTES

As atuais células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs), também chamadas de células solares de corantes ou células de Grätzel, são dispositivos fotovoltaicos formados basicamente por um substrato semicondutor poroso nanocristalino, um fotossensibilizador, um par redox dissolvido em um solvente (geralmente acetonitrila) e um contra-eletrodo. Em contraste com as células solares convencionais, em que o semicondutor assume ambas as funções de absorção de luz e transporte de portadores de carga, nas células solares de corantes as duas funções são separadas (GRÄTZEL, 2003): (i) a luz é absorvida por um sensibilizador que está ancorado na superfície de um filme semicondutor nanoporoso, (ii) a separação de carga ocorre na interface via injeção eletrônica foto-induzida do corante para a banda de condução do sólido e (iii) os portadores são transportados da banda de condução do semicondutor para o coletor de carga (figura 2). O uso de sensibilizadores que possuem uma banda de absorção larga em conjunto com filmes de óxidos com morfologia nanocristalina permite capturar uma fração extensa da luz solar (GRÄTZEL, 2003).

Vários processos ocorrem durante o funcionamento das células solares de corantes, em diversas escalas de tempo. Além dos mecanismos descritos no parágrafo anterior, pode-se destacar a difusão e coleta dos elétrons pelo

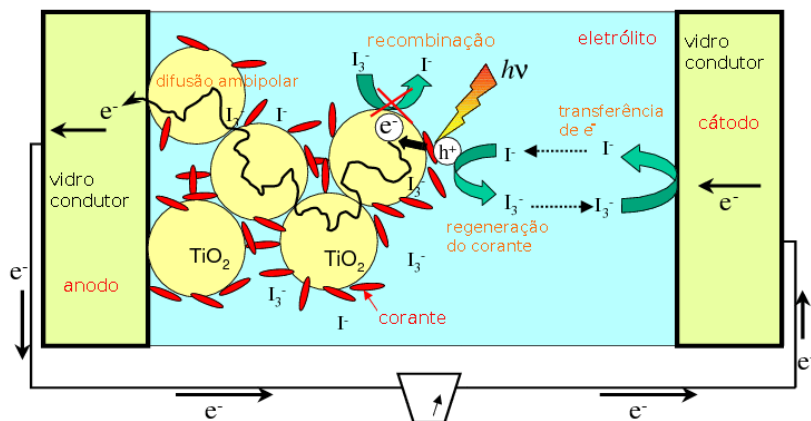


Figura 2: Representação do funcionamento de uma célula solar de corantes e os principais processos envolvidos.

semicondutor, a difusão e redução das espécies redox no contra-eletrodo e a regeneração do corante pelo par redox (figura 2). Além disso, vários outros componentes, como aditivos e contra-íons, aumentam a complexidade destes dispositivos fotovoltaicos, tornando sua completa descrição teórica dificultada.

Em combinação com um eletrólito volátil, a tecnologia de células solares de corantes tem alcançado eficiências altas em torno de 11,0%–11,3%, medidas sob a luz solar padrão *air mass 1.5 global* (AM 1.5G). Embora sua eficiência ainda seja 50% menor que nas melhores células solares baseadas em silício nanocristalino, testes comparativos realizados por longos períodos de tempo têm demonstrado a impressionante capacidade de geração de eletricidade das células de Grätzel, beneficiando-se de sua estabilidade sob uma grande faixa de temperatura como também sua resposta boa à luzes fracas e difusas (GRÄTZEL, 2003).

Um dos componentes mais importantes desses dispositivos fotovoltaicos é a camada de óxido mesoporoso composta por nanopartículas sinterizadas para aumentar a absorção do material. O material de escolha tem sido o dióxido de titânio (TiO_2), embora outras alternativas de óxidos com larga banda proibida como ZnO e Nb_2O_5 também tenham sido investigados. O dióxido de titânio tem sido o semicondutor de escolha por possuir uma série de vantagens para sua aplicação em fotoquímica e foto-eletoquímica: tem baixo custo, é largamente disponível na natureza, não é tóxico e é um mate-

rial biocompatível (GRÄTZEL, 2003). Comparando-se com as células solares convencionais, que utilizam silício ultrapuro, o uso de TiO_2 é uma grande vantagem econômica, além de sua síntese permitir a obtenção de um material altamente poroso com uma alta área superficial para a adsorção do corante.

Rutila e anatase são os dois mais comuns e altamente utilizados polímeros de TiO_2 . Ambos os cristais são formados por cadeias de um octaedro distorcido de TiO_6 . Na fase mais estável, rutila, a célula unitária contém duas unidades de TiO_2 , e cada átomo de Ti está coordenado a seis oxigênios vizinhos via duas (longas) ligações apicais e quatro (curtas) ligações equatoriais. A fase anatase, metaestável, é cerca de 9% menos densa que a rutila, e tem uma célula unitária tetragonal contendo quatro unidades de TiO_2 . A coordenação dos átomos de Ti e O são as mesmas que as presentes na rutila, porém, o octaedro é significativamente mais distorcido, com ligações apicais e equatoriais de 1,979 e 1,932 Å, respectivamente (figura 3) (LAZZERI; VITTADINI; SELLONI, 2001). Muitos estudos experimentais envolvendo a síntese de células solares de corantes utilizam partículas coloidais de TiO_2 que foram preparadas a partir da hidrólise de TiCl_4 em água gelada; tais colóides tem um alto conteúdo de anatase (DUNCAN; PREZHDO, 2007). Na escala nanométrica, caso as nanopartículas tenham um tamanho menor que um certo tamanho crítico, cristais de TiO_2 são geralmente encontrados na forma de anatase devido a sua menor energia superficial relativa à rutila. Embora tenha uma estrutura superficial relativamente bem definida, vários tipos de defeitos presentes no TiO_2 podem complicar sua completa descrição teórica. Esses defeitos incluem ausências de oxigênio criadas pelo processo de síntese das nanopartículas, defeitos de linha presentes no sólido e impurezas. Variações na estrutura podem afetar significativamente a química das reações que ocorrem na superfície e a reatividade. A grande variedade de estruturas de TiO_2 , superfícies, impurezas e defeitos criam grandes desafios para os estudos teóricos, assim como muitas oportunidades para a aplicação desses materiais.

A banda de valência (VB) do TiO_2 é formada por orbitais do oxigênio e a banda de condução (CB) do TiO_2 é originada dos orbitais d dos átomos de titânio. A banda de energia proibida entre a banda de valência e de condução no cristal de TiO_2 é de 3,2 eV. A presença de superfície induz mudanças substanciais nos níveis de energia na região da banda de energia proibida (DUNCAN; PREZHDO, 2007). Estados localizados de superfície aparecem nas bandas do semicondutor e de energia proibida do material. As ligações pendentes de uma superfície insaturada introduzem vários estados que diminuem a banda de energia proibida do TiO_2 em até um elétron-volt. A saturação da superfície com água ou outras espécies quimicamente ligadas trazem o valor da banda de energia proibida próximo ao valor do cristal. Como o TiO_2 é um

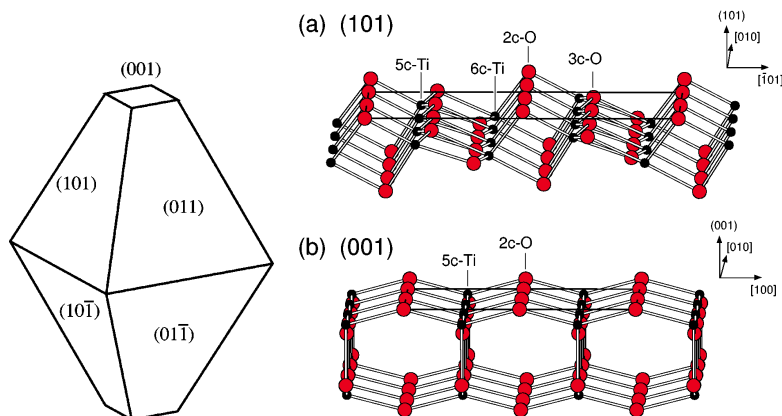


Figura 3: Representação do formato de um cristal de TiO_2 anatase (*esquerda*) e as superfícies estequiométricas (101) e (001) (*direita*); os átomos de oxigênio estão representados em vermelho e os de Ti em preto. Figuras adaptadas de (LAZZERI; VITTADINI; SELLONI, 2001) e (VITTADINI et al., 1998).

semicondutor do tipo-*n*, ele cria uma região negativa na superfície em contato com ar, líquidos ou metais por armadilhar elétrons na superfície. Para preservar a neutralidade elétrica, uma camada de carga positiva desenvolve-se no interior do semicondutor, causando uma mudança no potencial eletrostático e um desvio para energias de banda maiores na região próximo à superfície. Uma acumulação de cargas positivas na superfície move as energias de banda para valores menores em relação ao cristal de TiO_2 . Isto é possível, por exemplo, em soluções de baixo pH. (DUNCAN; PREZHDO, 2007).

Os cromóforos ou fotossensibilizadores utilizados em células de Grätzel são escolhidos para ter maior absorbância na região do espectro solar que chega à superfície da Terra. Eles devem ancorar-se fortemente ao TiO_2 , e combinar-se com os níveis de energia da banda de condução do semicondutor, além de ser fotoquímica e termicamente estáveis (DUNCAN; PREZHDO, 2007). O corante adsorvido na superfície do TiO_2 captura a luz solar e então injeta o elétron foto-excitado para a banda de condução do TiO_2 com taxas de reação de 10^{14} – 10^{12} s^{-1} , que é muito maior que a taxa de decaimento do elétron excitado para o estado fundamental (recombinação intramolecular), resultando em uma alta eficiência de sensibilização (GRÄTZEL, 2003) (figura 4). Os cromóforos utilizados em células solares de corantes podem ser classificados em duas categorias: (i) moléculas conjugadas puramente orgânicas,

como cumarina, perileno e alizarina (1,2-dihidróxiantraquinona, figura 5) ou (ii) complexos de metais de transição, como o complexo $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ (figura 5) (DUNCAN; PREZHDO, 2007). Os estados foto-excitados desses sensibilizadores, que são os estados responsáveis pela doação de elétrons na transferência eletrônica interfacial, são similares nos dois tipos de cromóforos pois são formados pelos orbitais moleculares antiligantes π^* dos sistemas conjugados. O estado fundamental (formado pelos orbitais ocupados de mais alta energia, HOMO) dos sensibilizadores puramente orgânicos também é um estado formado por orbitais π , porém o estado fundamental dos sensibilizadores baseados em metais de transição é localizado nos orbitais d ocupados pelos elétrons do metal. O estado excitado dos complexos de interesse (formado por orbitais não-ocupados de menor energia, LUMO) é geralmente estado de transferência de carga metal-ligante (MLCT).

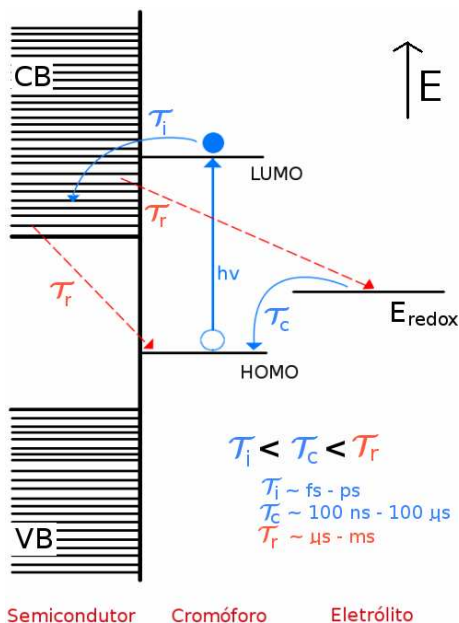


Figura 4: Esquema dos níveis energéticos em uma célula solar de corantes. As setas em vermelho (τ_r) denotam a recombinação eletrônica, responsável pela corrente escura e a diminuição da eficiência da célula. As setas em azul, τ_i e τ_c , são referentes ao processo de injeção eletrônica e regeneração do corante, respectivamente.

Os melhores complexos sensibilizadores baseados em rutênio (HODES, 2001; HAGFELDT; GRÄTZEL, 2000; ARDO; MEYER, 2009), como o N3 e o *black dye*, assim como alguns corantes orgânicos (HARA et al., 2004) geram eficiências de conversão fóton–corrente (IPCE) > 70% sob irradiação solar. Esforços consideráveis estão sendo realizados para entender estes processos de uma perspectiva teórica (ERNSTORFER et al., 2006; WANG; WILLIG; MAY, 2007; GUNDLACH; ERNSTORFER; WILLIG, 2007; REGO; BATISTA, 2003; ABUABARA; REGO; BATISTA, 2005; DUNCAN; CRAIG; PREZHDO, 2007; REGO et al., 2009).

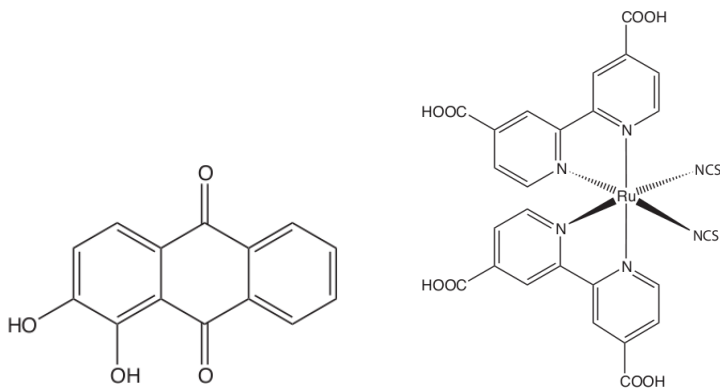


Figura 5: Representação de dois cromóforos utilizados em células solares de corantes: alizarina (*esquerda*), um corante orgânico, e o complexo [Ru(dcbpy)₂(NCS)₂] (*direita*). Figuras adaptadas de (DUNCAN; PREZHDO, 2007).

Compostos que possuam rápida injeção de elétrons e baixo custo têm sido alvo de novos estudos. A busca por sensibilizadores mais eficientes e baratos também vem ocorrendo. Com esse objetivo realizamos um estudo (REGO et al., 2009) visando a utilização de complexos derivados da molécula Alq3 (tris(8-hidróxiquinolina)alumínio(III)) para a aplicação em células solares de corantes (figura 6). A utilização de um complexo de Al, um metal barato, como corante em células de Grätzel pode diminuir o custo de fabricação desses dispositivos, tornando-os mais viáveis. As derivatizações investigadas teoricamente em nosso trabalho resultaram em complexos com absorção na região do visível e com tempos de injeção eletrônica na escala de femtossegundos. Esses resultados aguardam demonstração por estudos experimentais.

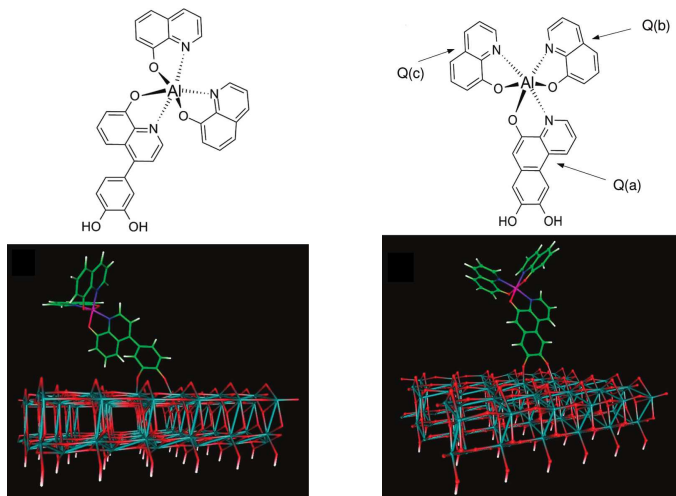


Figura 6: Complexos derivados do Alq3 (REGO et al., 2009), visando sua aplicação em células solares de corantes. Foi encontrada uma alta taxa de injeção eletrônica e uma boa absorção no visível, em especial, para o complexo 2 (*direita*).

O par redox é um componente chave das células solares de Grätzel. O eletrólito reduzido do par redox é responsável pela regeneração do corante foto-oxidado; as espécies oxidadas formadas difundem para o contra-eletrodo, onde são reduzidas (figura 2). A fotovoltagem do dispositivo depende do par redox porque ele determina o potencial eletroquímico no contra-eletrodo. O par redox também afeta o potencial eletroquímico no eletrodo de TiO_2 através da cinética de recombinação entre os elétrons no TiO_2 e as espécies redox oxidadas (figura 4). Atualmente, as células solares de corantes mais eficientes são baseadas no par redox I^-/I_3^- dissolvido em acetonitrila (ACN), um mediador redox que permite a regeneração eficiente dos corantes adsorvidos na superfície após a foto-excitação e transferência eletrônica interfacial. A principal vantagem do par I^-/I_3^- quando comparada com outras espécies redox (por exemplo, Co(II)/Co(III)) (NUSBAUMER et al., 2001) é que apesar de o par I^-/I_3^- envolver um processo redox de dois elétrons, o par I^-/I_3^- gera uma cinética de recombinação bastante lenta (PELET; MOSER; GRÄTZEL, 2000; BAUER et al., 2002). Adicionalmente, ele exibe baixos sobrepotenciais para a redução do triiodeto no contra-eletrodo, tem solubilidade suficientemente alta em ACN (FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004) e baixa

absorção de luz solar (KEBEDE; LINDQUIST, 1999). Sua principal desvantagem, quando comparada com outros mediadores redox, é que o potencial redox do I^-/I_3^- , que é de 0,35 V (comparando-se com o eletrodo padrão de hidrogênio, EPH) gera uma perda de potencial interno relevante (por volta de 0,75 V), pois o potencial de oxidação dos corantes tipicamente utilizados, $Ru(dcbpy)_2(NCS)_2$, encontram-se acima em 1,1 V. Portanto, espera-se que aumentos significativos na eficiência das células solares de corantes possam ser alcançados com pares redox com um potencial redox mais positivo, assim como sua cinética de recombinação seja tão lenta quanto a do par I^-/I_3^- (BOSCHLOO; HAGFELDT, 2009).

A figura 4 mostra os principais processos envolvidos na interface semicondutor/solução. O corante injeta um elétron foto-excitado na banda de condução (CB) do semicondutor, e posteriormente é regenerado pelo eletrólito presente na solução. Os processos em vermelho na figura 4 são responsáveis pela diminuição da eficiência da célula. O elétron presente na banda de condução do sólido, ao invés de ser coletado no eletrodo, recombina-se com a forma oxidada do cromóforo ou com o eletrólito em solução. Este processo é chamado de recombinação eletrônica, e é o responsável pelo aparecimento da chamada corrente escura nestes dispositivos.

A eficiência de uma célula solar de corante pode ser estimada a partir do valor do coeficiente de eficiência de conversão fóton-corrente, IPCE, dado pela equação

$$IPCE = f\eta H, \quad (1.1)$$

determinado pelo produto da eficiência de absorção de luz (f), a eficiência de injeção eletrônica líquida (η) e a eficiência de coleta de fotoportadores (H). Para os corantes de interesse, a eficiência de injeção eletrônica é dada por

$$\eta = k_{inj} / (k_{inj} + k_{dec}). \quad (1.2)$$

Para as melhores células solares de corantes, o valor de η fica próximo de 100%, pois a transferência eletrônica interfacial e o processo de separação elétron-buraco (k_{inj}) ocorre na escala de tempo de picossegundos, enquanto o decaimento da recombinação intramolecular (k_{dec}) leva centenas de microssegundos para ocorrer (PELET; MOSER; GRÄTZEL, 2000; ARDO; MEYER, 2009). O processo de decaimento intramolecular nesse caso não prejudica a performance da célula.

A eficiência de coleta de elétrons (H) é em prática determinado pela competição entre a coleta de elétrons foto-injetados pelo substrato condutor e sua recombinação com as formas oxidadas do mediador redox em solução (corrente escura) ou com o corante oxidado (figura 4). Tempos de vida longos para os portadores foto-excitados são críticos para uma coleta de portadores

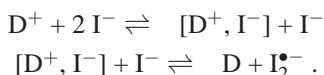
de carga eficiente. A corrente escura causa uma diminuição no potencial eletroquímico de circuito aberto das células solares de corantes e a perda da eficiência quântica (GREEN et al., 2005; HUANG et al., 1997; LIU et al., 1998). A identificação e caracterização das espécies aceitadoras de elétrons foto-injetados em solução é de grande relevância para determinar as reações moleculares responsáveis pela corrente escura. Os possíveis candidatos incluem I_3^- , I_2 , $I_2^{\bullet-}$ e I^\bullet , porém a literatura é conflitante sobre seus papéis. Uma identificação clara da espécie redox responsável pela recombinação ainda não foi alcançada, apesar de quase duas décadas de investigação, pois cada um dos possíveis aceptadores podem desempenhar um papel importante, dependendo das condições físico-químicas da célula, como a intensidade de iluminação (BAUER et al., 2002; GREEN et al., 2005), a composição do eletrólito (BOSCHLOO; HAGFELDT, 2009; ARDO; MEYER, 2009; PELET; MOSER; GRÄTZEL, 2000) e até as características do sensibilizador (O'REGAN; DURRANT, 2009; MIYASHITA et al., 2008).

Entre as possíveis espécies redox aceitadoras de elétrons, a espécie mais propícia a ser responsável pela corrente escura sob condições operacionais normais é o anion triiodeto, devido à sua maior concentração na célula em relação às espécies I_2 e o radical instável $I_2^{\bullet-}$. Como a recombinação eletrônica dos elétrons armadilhados com o I_3^- tem uma escala de tempo relativamente longa, a eficiência de coleta de carga, H , é alta sob irradiância solar normal (FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004). Outras condições, como uma maior irradiância solar ou a utilização de líquidos iônicos, podem diminuir consideravelmente a eficiência de coleta de carga, indicando que há um aumento da taxa de recombinação com o aumento da concentração de I_3^- . A espécie I_2 , apesar de sua menor concentração, possui uma cinética de recombinação mais rápida que o I_3^- (GREEN et al., 2005) e pode ter um papel importante na eficiência das células solares de corantes. O radical $I_2^{\bullet-}$ está presente nesses dispositivos em ainda menor concentração, e sua origem nas células podem ocorrer devido dois processos distintos, dependendo das condições de operação da célula de Grätzel (BAUER et al., 2002).

A corrente escura é também influenciada pela presença de cátions e aditivos no eletrólito. A presença de altas concentrações de cátions de tamanho pequeno, como Li^+ e Mg^{2+} , pode modificar a carga efetiva da nanopartícula, transformando-a de negativa para positiva (PELET; MOSER; GRÄTZEL, 2000). Isto permite aos anions de iodeto penetrar na camada de Helmholtz das partículas positivamente carregadas e interagir com as moléculas de corante que cobrem a superfície de TiO_2 , aumentando a regeneração do corante ou aumentando a taxa da corrente escura. A inclusão de Li^+ assim como 4-terc-butilpiridina (4TBP) e aditivos similares no eletrólito é uma prática normal que geralmente resulta em um aumento no desempenho da

célula (FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004; BOSCHLOO; HAGFELDT, 2009; HARA et al., 2004; HAQUE et al., 2000; DÜRR; YASUDA; NELLES, 2006; NAZEERUDDIN et al., 1993), apesar do papel que eles atuam não seja claro.

Outro importante processo molecular que ocorre em células solares é a regeneração do corante. Vários estudos experimentais demonstram que a regeneração do corante oxidado é rápida comparando-se com as taxas de recombinação. Por exemplo, o tempo de meia-vida para a regeneração do sensibilizador N3 na presença de iodo na concentração de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ está na faixa de 50 ns a 10 μs , dependendo da composição do eletrólito. Portanto, pode facilmente competir com qualquer dos processos de recombinação que ocorrem nas células de Grätzel sob condições normais de operação. O mecanismo de regeneração do corante tem sido monitorado por medidas de espectroscopia dependente do tempo (NASR; KAMAT; HOTCHANDANI, 1998; CLIFFORD et al., 2007). A regeneração ocorre através da formação de um complexo intermediário, de acordo com a reação de duas etapas



Nas equações químicas acima, D representa o corante e $[\text{D}^+, \text{I}^-]$ um complexo formado entre o corante e um íon iodeto. A regeneração do corante é fortemente dependente dos cátions presentes no eletrólito assim como do próprio corante. Tem sido reportado que certos corantes podem aumentar a taxa de recombinação. Miyashita e colaboradores (MIYASHITA et al., 2008) sugeriram que este fato ocorre devido ao aumento da concentração de tri-iodeto próximo ao corante, enquanto O'Reagan e colaboradores (O'REGAN; DURRANT, 2009) defendem a ideia que isto ocorre devido a ligação de moléculas de iodo ao sensibilizador.

A otimização de alguns processos nos dispositivos atuais, incluindo a captura de luz, transferência eletrônica interfacial e separação elétron–buraco, tem sido bem sucedida e sua descrição teórica bem estabelecida. Apesar dos avanços no entendimento de certos mecanismos, os processos moleculares envolvendo espécies redox, incluindo mecanismos de regeneração do corante, recombinação de elétrons foto–injetados com adsorbatos oxidados ou espécies eletrônicas (corrente escura, figura 4), assim como o mecanismo de transporte eletrônico no substrato de TiO_2 , permanecem pouco entendidos, delimitando a eficiência dos dispositivos.

Estudos experimentais têm analisado a corrente escura induzida pela redução de espécies redox na interface foto–anodo/eletrólito (HUANG et al., 1997; LIU et al., 1998; SCHLICHTHORL et al., 1997; NAKADE et al.,

2005). Entretanto, as interações fundamentais responsáveis pela ligação de espécies redox na superfície do TiO_2 permanecem pouco caracterizadas à nível molecular. Apesar de sua importância para células solares de corantes, poucos estudos teóricos têm sido feitos sobre estas interações fundamentais. Uma maneira de estudar os processos relevantes para a eficiência das células solares de corantes, como a corrente escura, é caracterizar as interfaces envolvidas nos processos moleculares envolvidos. No caso das células de Grätzel, a interface mais relevante é a TiO_2 -anatase(101)/eletrólito, pelo fato da anatase ser o polimorfo de TiO_2 mais presente nas células de Grätzel e a face (101) a mais exposta. Como a corrente escura devido à recombinação dos foto-elétrons do TiO_2 com espécies de iodo é o principal responsável pela diminuição de eficiência na célula, o entendimento das interações da superfície de TiO_2 com os possíveis aceitadores de elétrons I_3^- , I_2 , $\text{I}_2^{\bullet-}$ e I^\bullet é de fundamental relevância para o melhoramento desses dispositivos.

Vários processos moleculares ocorrem nas células solares de corantes. Estes processos variam de acordo com os métodos de preparação do dispositivo, seus componentes e suas condições de funcionamento. Além disso, os processos envolvidos ocorrem em diferentes escalas de tempo, variando de femtossegundos (10^{-15} s) a microsegundos (10^{-3} s). Portanto, não há nenhum formalismo único para tratar completamente todos os mecanismos envolvidos no funcionamento de uma célula de Grätzel. Apesar dos problemas já citados, pode-se tratar pequenas partes significativas do sistema, relevantes para certos processos moleculares que são essenciais para o desempenho da célula, e obter resultados importantes sobre mecanismos ainda não elucidados nas células. Utilizar-se de métodos de simulação clássica e quântica para tratar partes significativas e separadas do sistema, importantes para alguns processos que são vitais para a eficiência do dispositivo, é uma alternativa teórica válida e utilizada constantemente no estudo teórico de vários sistemas, que também será utilizada neste trabalho, como descrito nos capítulos posteriores.

2 OBJETIVOS

A abordagem utilizada neste trabalho foi de estudar uma parte do sistema de interesse, neste caso as células solares de corantes, através de um modelo. O objetivo principal do trabalho foi, através deste modelo, estudar o processo de recombinação eletrônica, responsável pela diminuição da eficiência da célula. Para cumpri-lo, utilizou-se uma superfície de dióxido de titânio, mais precisamente de seu polimorfo anatase e face (101), e sua interação com espécies redox, principais responsáveis pela recombinação eletrônica. Com a utilização de métodos clássicos e quânticos, estima-se obter informações importantes sobre a interface TiO_2 /eletrólito visando sua aplicação em células solares de corantes.

Além da interação entre o TiO_2 e eletrólitos presentes em solução, estudamos a presença de piridina na interface. A presença de piridina e derivados aumenta a eficiência da célula, presumivelmente pelo bloqueio das espécies iônicas à superfície do semicondutor. Logo, um estudo teórico de interfaces TiO_2 /piridina pode corroborar evidências experimentais deste efeito de aditivos nas células solares de corantes.

Juntamente com os objetivos citados, podemos destacar outros objetivos específicos, entre eles:

- Estudar a dinâmica das interfaces TiO_2 /solvente, na presença e ausência de defeitos;
- Descrever o efeito de defeitos na superfície de TiO_2 nas interações com o solvente;
- Estimar as taxas de adsorção das espécies redox à superfície de TiO_2 ;
- Obter parâmetros de interação entre a superfície (101) do TiO_2 -anatase e as espécies iodadas;
- Verificar o efeito sinérgico da presença de piridina e solvente na interface, em diferentes concentrações.

A investigação das interfaces de células solares de corantes foi realizada através da descrição do sistema por métodos clássicos e quânticos, de acordo com a propriedade estudada. Os métodos teóricos utilizados estão descritos no capítulo seguinte.

3 MÉTODOS TEÓRICOS

Um melhor conhecimento sobre os processos moleculares que ocorrem na interface das células de Grätzel é de fundamental importância para o melhoramento destes dispositivos. A descrição de tais processos a nível molecular requer métodos de simulação confiáveis, adequados à propriedade a ser estudada, e também eficientes computacionalmente, principalmente quando deseja-se tratar sistemas contendo um grande número de átomos ($N \geq 1000$). Assim, a escolha do método a ser utilizado na descrição do sistema depende, basicamente, da quantidade de átomos presentes no sistema e a propriedade que se deseja descrever.

Pode-se descrever átomos e moléculas por potenciais clássicos, baseados em funções empíricas, ou com base na mecânica quântica. Métodos quânticos são, em princípio, mais rigorosos para o tratamento de sistemas moleculares porém são computacionalmente custosos e, portanto, limitados ao estudo de sistemas contendo um número relativamente pequeno de átomos. A utilização de métodos clássicos pode ser de grande utilidade para o estudo de sistemas intratáveis por métodos puramente quânticos, e a utilização combinada dos dois métodos também tem sido muito utilizada ultimamente, com o advento de métodos híbridos, que utilizam juntamente métodos de química quântica e mecânica molecular (QM/MM). Neste capítulo estão descritos os métodos teóricos utilizados para a descrição das interfaces de TiO_2 para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes, baseados na mecânica clássica e quântica, e também alguns conceitos-chave para a compreensão da discussão dos modelos propostos para o estudo das células solares de Grätzel.

3.1 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

Mudanças estruturais em uma molécula geralmente produzem diferenças em sua energia e em outras de suas propriedades. A maneira com que a energia de um sistema molecular varia em relação a pequenas mudanças em sua estrutura é especificada por sua superfície de energia potencial (PES). A superfície de energia potencial é uma função matemática que relaciona a estrutura molecular com a energia resultante (FORESMAN; FRISCH; GAUSSIAN, 1996).

A função que representa a superfície de energia potencial de um sistema é uma função multidimensional das posições de todos os átomos do sistema. É essa superfície que determina, em grande parte, o comportamento

e as propriedades do sistema. A construção da superfície de energia potencial global é praticamente impossível para moléculas com um número de átomos ≥ 5 . Porém, normalmente o sistema está próximo a um mínimo na superfície de energia, isto é, pontos que possuem a energia mais baixa em uma parte particular da superfície de energia potencial. Pode-se obter informações relevantes para o sistema restringindo o cálculo a partes quimicamente relevantes da PES. As partes mais relevantes da superfície de energia potencial são aquelas em que o arranjo nuclear possui baixas energias. Por exemplo, movimentos nucleares próximos ao mínimo da PES, que correspondem a uma molécula estável, são vibrações moleculares. Reações químicas correspondem a movimentos maiores e podem, em uma aproximação simples, serem descritas localizando o caminho de mínimo de energia que liga um mínimo da PES a outro (JENSEN, 1999).

Um mínimo é caracterizado pelo estado em que qualquer mudança pequena na geometria do sistema irá resultar em um aumento da energia e são exemplos de pontos estacionários em uma superfície de energia potencial. Pontos estacionários são definidos como pontos em que as derivadas primeiras da energia total U em respeito aos parâmetros geométricos são zero (FIELD, 2007). Para o caso especial em que as coordenadas cartesianas dos átomos são parâmetros geométricos R , temos a condição

$$G = \frac{\partial U}{\partial R} = 0. \quad (3.1)$$

Para distinguir entre tipos diferentes de pontos estacionários uma segunda condição, que utiliza derivadas segundas da energia em respeito aos parâmetros geométricos, é necessária. O estado em que o sistema se encontra pode ser classificado dependendo do número de autovalores negativos que a matriz representando a derivada segunda (Matriz Hessiana) possui. Se não há autovalores negativos então o ponto é de mínimo, se houver um ponto negativo então o ponto é um ponto de sela de primeira ordem e se existir n autovalores negativos o ponto é um ponto de sela de ordem n (FIELD, 2007).

A minimização de uma função multidimensional é um problema matemático bastante conhecido, e existem vários algoritmos disponíveis para a localização de pontos de mínimo na superfície de energia potencial. Entre os vários métodos disponíveis, pode-se separá-los em diferentes classes dependendo do tipo de derivadas que utilizam para a minimização da função: algoritmos que não utilizam derivada para a busca de mínimos; métodos que utilizam a derivada primeira, como o método do gradiente conjugado; e métodos que utilizam a derivada primeira e segunda, como o método de Newton-Raphson. Em geral, métodos que utilizam a derivada segunda são mais recomendados, porém possuem um custo computacional elevado e métodos que

utilizam somente a derivada primeira são mais utilizados (FIELD, 2007).

Um dos defeitos dos métodos acima citados para a busca de mínimos de energia está no fato que eles são métodos de busca de mínimos locais, que procuram pontos de mínimos na superfície de energia potencial próximos à configuração inicial. Muitas vezes torna-se necessária a utilização de métodos de busca por mínimos globais, que fazem uma procura por mínimos em mais pontos da superfície de energia potencial. Um dos métodos de busca de mínimos globais é o método de *simulated annealing* (KIRKPATRICK; GELATT, 1983). Esse método distingue-se dos métodos de busca locais por considerar a temperatura do sistema. Quando o sistema está a uma temperatura diferente de zero, sua energia total não deve-se somente à energia potencial mas também possui uma contribuição de energia cinética. Cálculos de *simulated annealing* simulam o sistema a temperaturas altas, permitem o sistema equilibrar-se e, em seguida, diminuem a temperatura vagarosamente para permitir ao sistema explorar a superfície de energia potencial.

Assim, determinando-se partes relevantes da superfície de energia potencial de uma molécula ou conjunto de moléculas pode-se, a partir da localização de pontos de mínimo e pontos de sela, determinar várias características importantes do sistema, como estruturas de mínimo de energia, estados de transição de reações químicas e caminhos de reação.

3.2 MÉTODOS CLÁSSICOS

3.2.1 Mecânica molecular

O uso de potenciais empíricos e equações dinâmicas clássicas para estudar conformações moleculares é geralmente chamado de mecânica molecular (MM). O conjunto de funções de energia empíricas utilizado para a descrição de átomos e moléculas é chamado de campo de força (*force field*, FF). A mecânica molecular calcula as interações entre partículas (mais precisamente átomos) de um modo mais simples que os métodos quânticos. Por esta razão, são mais rápidos e podem ser aplicados a sistemas contendo vários milhares de átomos, desde que corretamente parametrizados.

No método de mecânica molecular as moléculas são descritas por um modelo de “esferas conectadas por molas”, com os átomos possuindo tamanhos diferentes e as ligações caracterizadas por comprimento e rigidez próprias. Um dos princípios fundamentais em que se baseia o método de campo de força é que diferentes moléculas são compostas por unidades estruturalmente similares. Por exemplo, todos os comprimentos da ligação C–H são praticamente os mesmos em todas as moléculas, estando entre 1,06 Å

e 1,10 Å. As vibrações C–H são similares também em todas as moléculas, entre 2900 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , implicando que as constantes de força C–H também são comparáveis. A imagem das moléculas sendo compostas por unidades estruturais (“grupos funcionais”) que comportam-se similarmente em moléculas diferentes já é comumente utilizada em química orgânica. Desenhos de estrutura molecular, em que as letras alfabéticas representam átomos e as linhas representam ligações, são usadas universalmente. Métodos de campo de força são, de certa forma, uma generalização deste modelo de unidades estruturais, com o recurso adicional que os átomos e ligações não são fixos em um tamanho e comprimento. A ideia de moléculas sendo compostas por átomos que adquirem características semelhantes em moléculas diferentes, é implementada nos modelos de campo de força como *tipos de átomos*. O tipo de átomo depende do número atômico e o tipo de ligação química em que o átomo está envolvido. O tipo de átomo pode ser descrito como um número ou um código. No campo de força MM2, por exemplo, existem 71 tipos diferentes de átomos. O elemento químico carbono é descrito por diferentes *tipos de átomos*; um tipo de átomo é utilizado para representar um carbono hibridizado em sp^3 , outro tipo em sp^2 em uma dupla C=C, um terceiro tipo de C para representar o carbono em uma carbonila, e assim por diante.

Existem vários campos de força que são usados na mecânica molecular, mas a maioria das interações encontrados nos campos de força se enquadram em duas categorias, que descrevem as interações *ligantes* (U_{LG}) e *não-ligantes* (U_{NL}) entre os átomos, figura 7. Os termos de interações ligantes são aqueles que ajudam a definir as ligações covalentes da molécula, ou seja, a forma local de sua estrutura molecular. Tipicamente, a energia ligante, U_{LG} , consiste da soma de vários termos, os quais representam as energias de ligação, angular, diedral (ou torção) e distorção fora do plano (ou diedral imprópria),

$$U_{LG} = U_{lig} + U_{ang} + U_{die} + U_{imp}. \quad (3.2)$$

A energia de ligação entre os átomos i e j é geralmente descrita pela aproximação harmônica,

$$U_{lig} = \sum_{\text{ligações}} \frac{1}{2} k_b (b - b_0)^2 \quad (3.3)$$

onde k_b é a constante de força da ligação, b é o comprimento da ligação entre dois átomos na estrutura e b_0 a distância de equilíbrio para a ligação; o somatório estende-se sobre todas as ligações. A constante de força k_b e a distância de equilíbrio b_0 dependem do tipo de átomo participante da ligação.

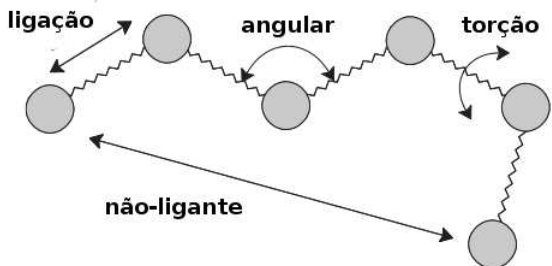


Figura 7: Ilustração de alguns termos fundamentais presentes nos campos de força. Figura adaptada de Allen (ALLEN; TILDESLEY, 1989).

A energia angular também é geralmente escrita na forma harmônica,

$$U_{ang} = \sum_{\text{ângulos}} \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.4)$$

sendo os parâmetros k_{θ} e θ_0 análogos aos termos da energia de ligação, com o somatório estendendo-se sobre todos os ângulos definidos entre três átomos ijk . O termo diedral descreve a variação de energia da molécula quando esta sofre uma rotação em torno de uma de suas ligações. Ao contrário das energias de ligação e angular, a forma harmônica não é apropriada para esse caso. A energia diedral pode ser definida como

$$U_{die} = \sum_n \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi - \delta)], \quad (3.5)$$

onde n designa a simetria angular da ligação, δ é a fase do ângulo, V_n a constante de força e ϕ o ângulo entre os planos definidos pelos átomos ijk e jkl , com o zero correspondendo a configuração *cis* (i e l no mesmo lado). O quarto termo é mais complicado e descreve a energia dos movimentos fora do plano. Alguns campos de força usam a mesma forma que a equação anterior (equação 3.5), enquanto outros utilizam a forma harmônica.

Os termos de energia não-ligantes (U_{NL}) descrevem as interações entre os átomos de diferentes moléculas ou entre átomos que não estão diretamente ligados de acordo com U_{lig} , U_{ang} e U_{die} na mesma molécula; ou seja, descrevem as interações intra e intermoleculares. Os termos não-ligantes surgem da interação entre distribuições eletrônicas localizadas em diferentes átomos. Em curto alcance as interações são repulsivas, devido às interações

entre as nuvens eletrônicas e o efeito quântico de repulsão de troca, que surgem quando duas nuvens são reunidas. À longo alcance, podem ocorrer diversas classes de interações: as interações eletrostáticas; interações de dispersão (dispersões de London), que são produzidas por flutuações correlacionadas entre distribuições de carga de dois grupos; e, finalmente, interações induzidas ou de polarização (dipolo induzido), que surgem de uma distorção da distribuição de carga da molécula devido à interação com grupos vizinhos.

A energia não-ligante pode ser escrita como a soma de dois termos:

$$U_{NL} = U_{elet} + U_{vdw}. \quad (3.6)$$

A energia eletrostática representa a energia resultante de interações eletrostáticas entre duas distribuições de carga. A representação mais simples da distribuição de carga, e uma das mais usadas, é aquela em que uma carga fracionária é dada para cada átomo. Isto é, a carga líquida total do átomo é obtida como uma soma da carga nuclear e a carga de parte da nuvem eletrônica que o envolve. A energia eletrostática é calculada como

$$U_{elet}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (3.7)$$

Na equação acima r_{ij} refere-se a distância entre as duas cargas q_i e q_j e ϵ_0 é a constante dielétrica do meio. As cargas fracionárias q nos átomos i e j são constantes e não mudam durante o cálculo. O segundo termo da equação (3.6) é a energia de van der Waals que representa a interação de dispersão em longo alcance e a interação de repulsão em curto alcance. A energia de van der Waals pode ser escrita como

$$U_{vdw}(r_{ij}) = \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

$$= 4 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.9)$$

O potencial acima é uma função de Lennard-Jones 12-6 que é expressa em termos da separação interatômica entre os átomos i e j . A parte atrativa é produzida por $(1/r_{ij})^6$ e a repulsiva por $(1/r_{ij})^{12}$. O termo R_{ij} é a distância entre os átomos i e j no mínimo do potencial U_{vdw} , o parâmetro do “poço” de energia ϵ_{ij} é o valor de U_{vdw} no mínimo da curva de interação e o parâmetro alternativo σ_{ij} é o valor da distância r_{ij} em que U_{vdw} é zero (figura 8). Alguns campos de força utilizam formas diferentes para a energia potencial, utilizando uma função exponencial para descrever a parte repulsiva (poten-

cial de Buckingham), porém a função de Lennard-Jones é mais comumente utilizada.

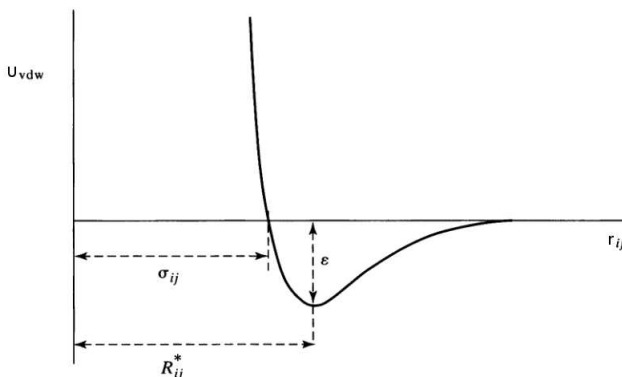


Figura 8: Potencial de Lennard-Jones em função da distância interatômica r_{ij} . Figurada adaptada de Levine (LEVINE, 2000).

O cálculo da energia não-ligante é a parte mais custosa de um cálculo mecânico-molecular. Um ponto importante no cálculo da energia não-ligante é definir quais interações serão incluídas na soma da energia eletrostática e de van der Waals. O dilema é resolvido introduzindo-se o conceito de exclusões não-ligantes (*non-bonding exclusions*), em que U_{NL} é calculado somente para partículas que não estão envolvidas em interações ligantes diretas. O número e o tipo de exclusões não-ligantes depende do campo de força.

Muitos campos de força existem para a realização de simulações de sistemas moleculares. Alguns deles são bastante intrincados e designados para cálculos altamente precisos enquanto outros são mais simples. Um dos campos de força mais amplamente usados e que possui uma larga variedade de parâmetros é o AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) (CORNELL et al., 1995). O AMBER é um campo de força simples que tem sido aplicado para uma larga variedade de sistemas, incluindo biomacromoléculas, como proteínas e ácidos nucleicos, líquidos orgânicos e solutos em solução. A energia total descrita pelo campo de força AMBER é dada como a soma das interações ligantes, descritas na equação (3.2), e não-ligantes, equação (3.6). As interações não-ligantes para vizinhos 1-2 e 1-3 são excluídas completamente, enquanto vizinhos 1-4 tem as interações eletrostáticas e de van der Waals escalonadas por 1/1.2 e 1/2, respectivamente.

Uma das aplicações mais importantes das simulações de mecânica

molecular é o estudo da fase condensada. A maneira usual de se descrever a fase condensada em nível atômico é selecionar uma pequena parte do sistema para se estudar em detalhe — por exemplo, um pequeno volume de um líquido ou cristal ou uma pequena molécula de proteína solvatada — e então utilizar métodos para levar em conta o efeito do restante do sistema ou de seu meio. Existem vários métodos em uso para modelar o meio de um sistema, e o mais utilizado é o uso de condições periódicas de contorno (*Periodic boundary conditions*, PBC), quando o sistema é homogêneo. Neste método, a fase condensada é modelada como uma série de cópias repetidas de uma pequena parte, representativa, de todo o sistema. A ideia de periodicidade imediatamente faz a simulação de tal sistema tratável porque átomos equivalentes em cada uma de suas cópias comportam-se identicamente e não precisam ser tratados distintamente durante a simulação.

Um dos problemas oriundos da utilização do método PBC envolve o cálculo da energia potencial de uma determinada configuração. Por exemplo, para o cálculo das forças atuantes na molécula 1 em um sistema com N moléculas (figura 9), deve-se incluir as interações entre a molécula 1 e todas as outras moléculas i no cubo de simulação; logo, há $N - 1$ termos nesta soma. Entretanto, em princípio, também deve-se incluir todas as interações entre a molécula 1 e suas imagens i_A , i_B , etc. pertencentes aos cubos vizinhos. Em princípio há um número infinito de termos nesta soma. Pode-se fazer uma restrição a essa soma para potenciais de curto alcance. Potenciais de curto alcance são aqueles definidos por $U(r) = r^{-v}$, em que $v > d$, sendo d a dimensionalidade do sistema; o potencial de curto alcance mais comum utilizado em métodos de MM é o potencial de van der Waals. Analisando a molécula 1 no centro de uma região com o mesmo tamanho e forma do cubo de simulação básico (figura 9), esta interage com todas as moléculas cujos centros estão dentro desta região, isto é, com as imagens periódicas das outras $N - 1$ moléculas. Essa aproximação é chamada de convenção de imagem mínima: por exemplo, na figura 9 a molécula 1 interage com as moléculas 2, 3_E , 4_E e 5_C .

Na convenção de imagem mínima, o cálculo da energia potencial devido às interações envolve $\frac{1}{2}N(N - 1)$ termos, que ainda é um cálculo grande para um sistema de 1000 partículas, por exemplo. A maior contribuição para o potencial vem dos vizinhos próximos à molécula de interesse. Às forças de curto alcance normalmente aplica-se um potencial de corte. Isso significa que o potencial $U(r_{ij})$ é zero para $r_{ij} \geq r_c$, em que r_c é o raio de corte. O círculo na figura 9 representa o raio de corte, e neste caso as moléculas 2 e 4_E contribuem para a força em 1, pois seus centros estão dentro do raio de corte, mas as moléculas 3_E e 5_C não contribuem.

Se o raio de corte é aplicado abruptamente em uma distância interatô-

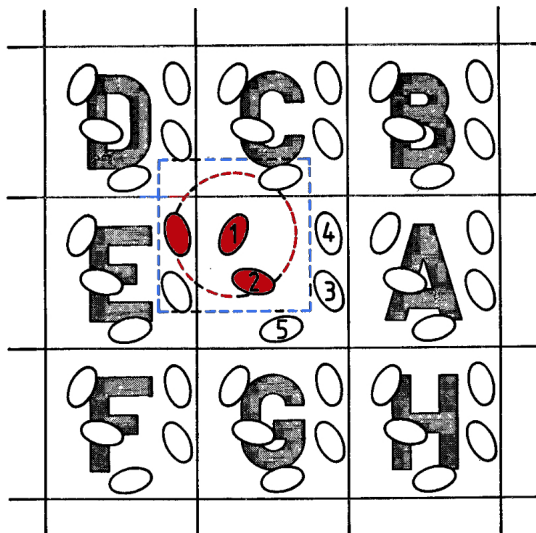


Figura 9: Representação de um sistema periódico bidimensional. A caixa em azul representa a parte do sistema considerado nos cálculos na convenção de imagem mínima e o círculo em vermelho representa o raio de corte. Figura adaptada de Allen (ALLEN; TILDESLEY, 1989).

mica particular, a discontinuidade gerada pode causar problemas nos cálculos de minimização da energia e dinâmica molecular. Para evitar este efeito utiliza-se uma função dependente do raio de corte (função *switch*) que faz as interações de van der Waals decaírem até zero gradualmente por uma distância de, por exemplo, 1 Å. Assim, as possíveis discontinuidades geradas devido à um decaimento anormal das interações são evitadas.

Pode-se calcular as interações não-ligantes utilizando outros métodos mais eficientes, por exemplo as técnicas de somatória de Ewald (EWALD, 1921), principalmente para U_{ele} , que possui um decaimento lento com a distância e a utilização de potenciais de corte torna-se inexata. As técnicas de somatória de Ewald utilizam uma função de convergência e dividem a energia de interação em dois termos: um de curto alcance e outro de longo alcance. O termo de curto alcance é calculado da maneira convencional, porém calcula-se o termo de longo alcance através de transformadas de Fourier no espaço recíproco. O cálculo da parte do potencial em longo alcance converge mais rapidamente dessa maneira e torna o método mais vantajoso computacionalmente. Porém, o método escala com $\mathcal{O}(N^{3/2})$ e, para um sistema

com N partículas, torna-se ineficiente para sistemas grandes (10^5 partículas). Outros métodos foram desenvolvidos, como o *particle-particle/particle-mesh* (PPPM) (HOCKNEY; EASTWOOD, 1988) e o *particle-mesh Ewald* (PME) (DARDEN; YORK; PEDERSEN, 1993), que escalam com $\mathcal{O}(N \log N)$ e $\mathcal{O}(N)$, respectivamente. Para sistemas de tamanho intermediário ($N \approx 10^3 - 10^4$ partículas), que é o caso dos sistemas estudados neste trabalho, a técnica mais utilizada é a *particle-mesh Ewald*.

A técnica *particle-mesh Ewald* explora o fato das equações de Poisson serem mais eficientemente resolvidas se as cargas estão distribuídas em uma malha (*mesh*). O potencial de interação calculado também é dividido em dois termos, de curto e longo alcance, e a parte de curto alcance é calculada convencionalmente. A parte de longo alcance é calculada introduzindo-se uma malha ou rede na caixa de simulação. Uma distribuição de carga é criada na rede dentro da caixa de simulação e o potencial eletrostático em cada ponto da rede é calculado resolvendo-se a equação de Poisson no espaço recíproco via transformada de Fourier rápida (FFT) ou no espaço real via métodos de *multigrid*. Os potenciais nos átomos são então gerados a partir do potencial eletrostático dos pontos nas redes e a energia é calculada dos potenciais dos átomos.

O uso da mecânica clássica para descrever moléculas é válida para quase a maioria dos átomos em temperaturas normais, porém há exceções. Os átomos de hidrogênio são muito leves e o movimento dos prótons é, muitas vezes, essencialmente de caráter mecânico-quântico — por exemplo, um próton pode tunelar através de uma barreira de potencial e ocasionar uma transferência de H. Além disso, a frequência das vibrações das ligações covalente também pode ser um problema. A mecânica estatística de um oscilador harmônico clássico (como é a maneira que é tratada a ligação covalente na MM) difere do oscilador quântico real significativamente quando a frequência de ressonância ν aproxima-se ou excede $k_B T/h$. À temperatura ambiente, o número de onda em que $h\nu = k_B T$ é, aproximadamente, 200 cm^{-1} . Logo, todas as frequências maiores que $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ são tratadas incorretamente na mecânica clássica.

Apesar da simplicidade do método de mecânica molecular, a sua abrangência e a facilidade de cálculo permite sua utilização em uma ampla variedade de sistemas químicos, incluindo o estudo de dispositivos tecnológicos (KANG; HWANG, 2004, 2005) e sistemas biológicos (CHOI et al., 2009; KRASOVSKA et al., 2005). Devido a seu pequeno custo computacional comparado com métodos quânticos e a possibilidade de tratar a dinâmica de sistemas grandes, utilizamos a mecânica molecular para descrever átomos e moléculas presentes nas interfaces $\text{TiO}_2/\text{eletrólito}$.

3.2.2 Dinâmica molecular clássica

O método de dinâmica molecular clássica baseia-se na utilização de um potencial, calculado por meio da mecânica quântica ou molecular, para o cálculo de um hamiltoniano clássico. A dinâmica do sistema é determinada resolvendo-se as equações de movimento para cada partícula. Para tal existem vários algoritmos disponíveis, entre eles algoritmos de valor inicial, que utilizam valores iniciais para a posição e velocidade das partículas do sistema. Outros algoritmos, como os métodos de Verlet (VERLET, 1967), utilizam equações diferenciais de segunda ordem para a resolução das equações de movimento. Uma pequena modificação nos métodos de Verlet, em que o valor da velocidade da partícula em $t = 0$ é conhecido pela mecânica estatística, gera o chamado método de velocidades de Verlet (SWOPE et al., 1982).

Entre os métodos disponíveis para simulações de dinâmica molecular clássica, os métodos baseados no algoritmo de Verlet (VERLET, 1967) são os mais utilizados. Estes métodos baseiam-se na solução direta das equações de movimento da mecânica clássica de segunda-ordem

$$\mathbf{f}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i. \quad (3.10)$$

A maioria destes métodos utilizam como aproximação expansões de $\mathbf{r}(t)$ e séries de Taylor, como por exemplo

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2!}\mathbf{a}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\mathbf{r}(\tau)}{d\tau^3} \Big|_{\tau=t}(\delta t)^3 + \dots, \quad (3.11)$$

onde \mathbf{r} , \mathbf{v} e \mathbf{a} são as coordenadas, a velocidade e a aceleração de um átomo que compõe o sistema.

O método de Verlet original utiliza a soma das expansões de Taylor correspondentes aos passos de tempo direto ($t + \delta t$) e reverso ($t - \delta t$). Nesta soma, as derivadas ímpares anulam-se já que as potências ímpares de δt têm sinais diferentes nas duas expansões de Taylor. Rearranjando termos e truncando-se o resultado em segunda-ordem em δt (que equivale a truncar em δt^3 , pois o termo de terceira ordem tem coeficiente zero) gera-se a expressão

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)(\delta t)^2. \quad (3.12)$$

Assim, para qualquer partícula, a posição subsequente é determinada pela posição atual, $\mathbf{r}(t)$, a posição anterior, $\mathbf{r}(t - \delta t)$, e a aceleração da partícula, $\mathbf{a}(t)$, esta última determinada a partir das forças atuantes na partícula (figura 10).

O algoritmo de Verlet propaga o vetor posição sem referência às velocidades das partículas. Isso é particularmente vantajoso quando as coordenadas de posição do espaço de fase são de interesse maior que as coordenadas de momento, ou seja, quando deseja-se determinar uma propriedade independente dos momentos. Porém geralmente há o interesse em controlar a temperatura da simulação. Para propagar os vetores de posição e velocidade de maneira acoplada, uma modificação da abordagem de Verlet é comumente utilizada, chamada de algoritmo *leapfrog* (HOCKNEY, 1970). Nesse algoritmo as expansões de Taylor do vetor posição em torno de t são truncadas na segunda ordem em torno de $t + \delta t/2$, obtendo-se

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \mathbf{a}(t)\delta t \quad (3.13)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\delta t. \quad (3.14)$$

No método de *leapfrog*, a posição depende das velocidades computadas no passo $\delta t + 1/2$, logo o escalonamento das velocidades pode ser realizado para controlar a temperatura. As diferenças entre o método de Verlet original e o *leapfrog* podem ser vistos na figura 10.

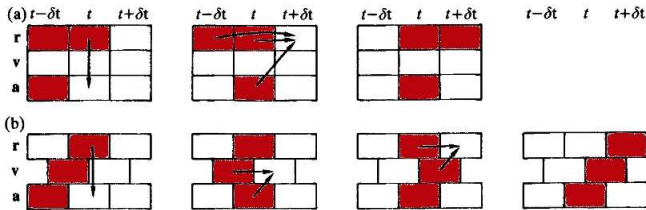


Figura 10: Diferença entre passos para o cálculo de $\mathbf{r}(t + \delta t)$ no algoritmo de Verlet (a) e *leapfrog* (b). As setas indicam os passos sucessivos na implementação de cada algoritmo, e as variáveis armazenadas estão em vermelho. As variáveis \mathbf{r} , \mathbf{v} e \mathbf{a} do lado esquerdo representam a posição, velocidade e aceleração dos átomos. Figura adaptada de Allen (ALLEN; TILDESLEY, 1989).

3.2.3 Acoplamento de temperatura e pressão

O método de dinâmica molecular é comumente utilizado para o estudo da evolução temporal de um sistema clássico isolado de N partículas em um volume V fixo. Nestas circunstâncias, a energia total E e o número de partículas N são constantes de movimento. Caso assumamos que as médias temporais são equivalentes às médias de ensemble, então as médias temporais obtidas em uma simulação de dinâmica molecular convencional são equivalentes às médias de ensemble em um ensemble microcanônico (NVE). Cálculos de dinâmica molecular com o ensemble microcanônico são os mais fáceis de realizar, porém, se o objetivo dos cálculos é simular as condições em que o sistema sob investigação se encontra experimentalmente, o ensemble microcanônico geralmente não é o mais apropriado. Em particular, é comum realizar experimentos em que a temperatura e/ou a pressão são constantes. Os ensembles termodinâmicos que correspondem a essas condições são o ensemble NVT, ou canônico, o ensemble NPT, ou isotérmico-isobárico, e o ensemble NPH, ou isobárico-isoentálpico.

O método mais comum para realizar simulações nos ensembles NVT e NPT é a utilização do termostato de Berendsen. A ideia essencial atrás do método desenvolvido por Berendsen e colaboradores (BERENDSEN et al., 1984) para o controle de temperatura e pressão é que o sistema que deseja-se simular é, em fato, não isolado mas interage, ou é acoplado, com um reservatório externo. Em uma simulação no ensemble microcanônico, a energia permanece constante e a temperatura flutua. Um acoplamento com um sistema externo significa que a energia pode ser transferida para dentro e para fora do sistema que se está simulando e então a energia irá flutuar. Classicamente é essa transferência que permite ao algoritmo controlar a temperatura, como escrevemos a seguir.

O valor instantâneo da temperatura do sistema é relacionado com a energia cinética a partir do *momenta* das partículas como

$$\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} = \frac{k_B T}{2} (3N - N_c) = \frac{k_B T}{2} N_{df}, \quad (3.15)$$

em que N_c é o número de vínculos possivelmente impostos ao sistema e, logo, $3N - N_c = N_{df}$ é o número total de graus de liberdade. Assume-se que a temperatura média T , definida em (3.15) é a temperatura macroscópica do sistema. A temperatura do banho é T_b . Uma maneira de alterar a temperatura do sistema é escalonando-se sua velocidade. Se a temperatura no tempo t é $T(t)$ e as velocidades são multiplicadas por um fator λ , então a mudança de

temperatura pode ser calculada,

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1} 2 \frac{m_i (\lambda v_i)^2}{N_{df} k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1} 2 \frac{m_i v_i^2}{N_{df} k_B} \quad (3.16)$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t). \quad (3.17)$$

$$\lambda = \sqrt{T_b / T(t)}. \quad (3.18)$$

Logo, a maneira mais simples de controlar-se a temperatura é multiplicar as velocidades em cada passo de tempo δt pelo fator $\lambda = \sqrt{T_b / T(t)}$, em que $T(t)$ é a temperatura instantânea do sistema como calculada pela energia cinética (equação 3.15) e T_b é a temperatura do banho. O problema deste procedimento é que ele não permite flutuações de temperatura, presentes no ensemble canônico.

Berendsen e colaboradores (BERENDSEN et al., 1984) propuseram a seguinte modificação da equação de movimento para as velocidades dos átomos, v_i , para permitir o acoplamento à um banho externo de temperatura T_b . As velocidades são escalonadas em cada passo, tal que a taxa de mudança de temperatura é proporcional à diferença de temperatura

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_b - T(t)}{\tau}, \quad (3.19)$$

em que τ é o parâmetro de acoplamento que determina a intensidade com que o sistema e o banho estão acoplados. O termo extra adicionado à equação de movimento age como uma força que estabiliza a temperatura T do sistema. Quando a atual temperatura do sistema é maior que a temperatura desejada, a força é negativa. Isto resulta em um amortecimento dos movimentos dos átomos e da energia cinética e, portanto, a temperatura é reduzida. Se a temperatura é muito baixa, o reverso acontece porque a força é positiva e energia é adicionada ao sistema. Para valores altos de τ o acoplamento é fraco e a temperatura do sistema será vagarosamente direcionada em direção à temperatura do banho. Para valores baixos o acoplamento é maior e a dinâmica do sistema será mais fortemente perturbada. Este método gera um decaimento exponencial da temperatura do sistema para a temperatura desejada. A mudança de temperatura entre sucessivos passos de tempo é

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_b - T(t)). \quad (3.20)$$

Portanto, combinando-se as equações (3.16) e (3.20), o fator de escala-

mento das velocidades é

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left\{ \frac{T_b}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right\}. \quad (3.21)$$

Na prática, τ é utilizado como um parâmetro empírico para ajustar a força do acoplamento. O termostato de Berendsen suprime as flutuações da energia cinética; isto significa que não ocorre a geração correta de um ensemble canônico. O termostato de rescalonamento de velocidades é essencialmente um termostato de Berendsen com um termo estocástico adicional que garante a correta distribuição de energia cinética (BUSSI; DONADIO; PARRINELLO, 2007),

$$\Delta K = \frac{\delta t}{\tau} (K_0 - K) + 2 \sqrt{\frac{KK_0}{N_{df}}} \frac{\Delta W}{\sqrt{\tau}} \quad (3.22)$$

em que K é a energia cinética, N_{df} é o número de graus de liberdade e ΔW um processo de Wiener. Comparando a equação (3.22) com a equação (3.20) observa-se o termo adicional do lado direito, responsável pela geração de flutuações de energia no ensemble canônico. Além de produzir um ensemble canônico correto, o termostato de rescalonamento das velocidades também possui as vantagens do termostato de Berendsen, como o decaimento de primeira-ordem dos desvios de temperatura e o fato de não possuir oscilações.

Os princípios em torno do controle da pressão são similares àqueles relacionados ao controle da temperatura. A maior diferença é que o controle da pressão é descrito por uma modificação das equações de movimento para as coordenadas e o volume do sistema, V . Os termos extras adicionados às equações de movimento que afetam a mudança de pressão são

$$\left(\frac{dP}{dt} \right) = \frac{P_0 - P}{\tau_P}, \quad (3.23)$$

em que τ_P é a constante de tempo para o acoplamento similar ao caso do banho térmico. Um escalonamento proporcional das coordenadas, juntamente com o escalonamento de volume, minimiza distúrbios locais. Um termo extra, α , é adicionado às equações de movimento

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} + \alpha \mathbf{r}, \quad (3.24)$$

enquanto o volume muda de acordo com

$$\dot{V} = 3\alpha V. \quad (3.25)$$

A mudança de pressão é relacionada com a compressibilidade isotérmica β pela equação

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\beta V} \frac{dV}{dt} = -\frac{3\alpha}{\beta}. \quad (3.26)$$

Igualando as equações (3.23) e (3.26), tem-se

$$\alpha = -\frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_P}. \quad (3.27)$$

Logo, as equações de movimento modificadas, incluindo o escalonamento das coordenadas e volume, são

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} - \frac{\beta}{3\tau_P} (P_0 - P) \mathbf{r}, \quad (3.28)$$

$$\dot{V} = -\frac{\beta}{\tau_P} (P_0 - P) V, \quad (3.29)$$

onde P_0 é a pressão de referência e P é a pressão instantânea do sistema. Em suma, os parâmetros β e τ_P são a compressibilidade isotérmica do sistema, que possui unidades de inverso da pressão, e a constante de acoplamento da pressão, que possui unidades de tempo. É a razão destes dois parâmetros, β/τ_P , que determina a magnitude do acoplamento do sistema e o banho de pressão externa. Se a pressão atual é menor que a pressão desejada o sistema contrai, mas se a pressão atual é maior o sistema expande.

Acoplando-se o sistema desejado com banhos externos pode-se obter ensembles que correspondem a sistemas químicos reais estudados em laboratório. A partir do comportamento dinâmico de tais sistemas clássicos, através de simulações computacionais, pode-se obter propriedades termodinâmicas relevantes dos sistemas estudados, de difícil ou impossível determinação experimental. A característica de lidar com grandes quantidades de partículas e permitir o controle de temperatura e pressão torna o método de mecânica e dinâmica molecular uma importante ferramenta a ser utilizada na descrição das interfaces semicondutor/solvente/eletrolitos estudadas neste trabalho. Por estas características, apesar das várias aproximações inerentes ao tratamento de átomos e moléculas nas simulações, os métodos clássicos também têm sido muito utilizados para estudar sistemas biológicos (proteínas, membranas, etc), sistemas químicos (misturas, reações, etc) e físicos (fraturas, colisões, etc).

3.3 MÉTODOS QUÂNTICOS

A descrição física correta de átomos e moléculas requer a utilização da mecânica quântica. Todas as informações de um sistema quântico são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, e suas propriedades determinadas a partir de sua função de onda Ψ . O aparecimento de termos de repulsão intereletrônica no Hamiltoniano \hat{H} quando estuda-se átomos e moléculas torna a equação de Schrödinger insolúvel. Apesar disso, teorias que tratam de maneira aproximada estes problemas foram desenvolvidas, com boas previsões teóricas concordantes com dados experimentais. Dentre estas teorias pode-se destacar a teoria da ligação de valência (TLV) (PAULING, 1931) e a teoria do orbital molecular (TOM) (MÜLLIKEN, 1948) utilizadas para o tratamento de moléculas, e a utilização do método de Hartree-Fock (SLATER, 1951) para tratar sistemas multieletrônicos. Apesar destas teorias serem utilizadas largamente para determinar-se computacionalmente várias propriedades de diversos sistemas químicos, estes métodos ainda requerem bastante recurso computacional tornando sua aplicação restrita a moléculas de tamanho pequeno à moderado.

A teoria do orbital molecular e o método de Hartree-Fock são formalismos físicos e matemáticos bastante poderosos, que auxiliam a interpretação de átomos e moléculas ao nível quântico. A teoria do orbital molecular expressa a função de onda de um estado eletrônico como o somatório de determinantes de Slater,

$$\Psi_{el} = \sum_l A_l \Phi_l \quad (3.30)$$

onde A_l são os coeficientes de interação de configuração. Os determinantes de Slater contém produtos de M spin-orbitais ortonormais de um-elétron,

$$\Phi_l = \frac{1}{\sqrt{M!}} \begin{vmatrix} (\phi\sigma)_a(1) & (\phi\sigma)_b(1) & \cdots & (\phi\sigma)_m(1) \\ (\phi\sigma)_a(2) & (\phi\sigma)_b(2) & \cdots & (\phi\sigma)_m(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ (\phi\sigma)_a(M) & (\phi\sigma)_b(M) & \cdots & (\phi\sigma)_m(M) \end{vmatrix}$$

onde $(\phi\sigma)$ é uma spin-orbital e $(\phi\sigma)_a(1)$ indica que o spin-orbital a é ocupado pelo elétron 1 (FIELD, 2007). Os spin-orbitais são produtos de uma função de spin, σ , e um orbital espacial, ϕ , que é expandido em termos de funções de base. A energia do sistema via teoria do orbital molecular é obtida determinando-se os coeficientes do determinante de Slater (coeficientes de interação de configuração) e os coeficientes utilizados na expansão em funções de base. Utiliza-se como funções de base para descrever sistemas

moleculares os orbitais atômicos, ou seja, descreve-se o orbital molecular como uma combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) (MÜLLIKEN, 1955),

$$\phi_r = \sum_{\mu} c_{r\mu} \chi_{\mu} \quad (3.31)$$

onde ϕ_r refere-se ao orbital r , χ_{μ} ao orbital atômico μ e $c_{r\mu}$ é o coeficiente do orbital molecular. Essa abordagem ficou conhecida como método CLOA-OM.

O método mais utilizado baseado na teoria do orbital molecular é o método de Hartree-Fock, que trata o elétron em um orbital sob a ação do potencial eletrostático dos núcleos e de um potencial médio dos elétrons restantes. Essa aproximação tornou a teoria do orbital molecular aplicável a vários sistemas químicos e permitiu seu extenso uso no estudo de várias moléculas. Porém, mesmo com essa abordagem, o custo computacional para um cálculo de Hartree-Fock é considerável. Além disso, ao tratar um elétron sob o efeito *médio* dos elétrons restantes, perde-se parte do efeito da correlação eletrônica. A correlação eletrônica é parcialmente resgatada por métodos chamados de pós-Hartree-Fock, como o Møller-Plesset (MP) (MØLLER; PLESSET, 1934), interação de configuração (*Configuration Interaction*, CI) (SHERRILL; III, 1999) ou *coupled cluster* (CC) (ČÍŽEK, 1966).

A teoria de Hartree-Fock e os métodos pós-HF são métodos de primeiros princípios (*ab initio*), pois não utilizam nenhuma aproximação ou parâmetro empírico para os cálculos envolvidos. Aos princípios da utilização dos métodos quânticos, a falta de recursos computacionais incentivaram o desenvolvimento de métodos aproximados que utilizam parâmetros experimentais no tratamento quântico de sistemas químicos, principalmente para o estudo de moléculas em que o tamanho é intratável por métodos de primeiros princípios como o Hartree-Fock. Assim, foram desenvolvidos métodos semi-empíricos, que tratam quanticamente sistemas de tamanho moderado, isto é, até aproximadamente 1000 átomos, utilizando a mecânica quântica porém com o uso de parâmetros determinados empiricamente, como por exemplo o potencial de ionização dos orbitais de diferentes átomos.

Os métodos baseados na teoria do orbital molecular e teoria da ligação de valência são baseados na função de onda. Uma abordagem diferente foi apresentada por Hohenberg-Kohn-Sham (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), chamada de teoria do funcional da densidade (DFT), que determina as propriedades do sistema em estudo a partir da densidade eletrônica. Apesar de utilizar muitas vezes parâmetros empíricos em seus cálculos e não possuir uma sistemática clara para sua melhora, a teoria do funcional da densidade é amplamente utilizada devido a sua grande abrangência e ajudou a popularizar cálculos computacionais na área de Química.

A seguir estão descritos os métodos que foram utilizados nessa dissertação para tratar quanticamente as interfaces TiO_2 /eletrólito. Devido ao grande tamanho dos sistemas estudados quanticamente (aproximadamente 3000 átomos), métodos de primeiros princípios foram utilizados somente para a obtenção de geometrias de mínimo de energia e propriedades calculadas individualmente para os componentes da interface em vácuo. A descrição da interface semiconductor/líquido quanticamente foi obtida via teoria de Hückel estendida, um método semi-empírico.

3.3.1 Teoria de Hartree-Fock

A teoria de Hartree-Fock é o método mais simples baseado na teoria do orbital molecular. No método de Hartree-Fock, busca-se uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater. O método de Hartree-Fock considera cada elétron como independente entre si, sob a ação de um campo efetivo médio devido aos $N - 1$ elétrons restantes. Através dessa aproximação, obtém-se uma equação de Schrödinger de um elétron

$$\hat{F}_r \phi_r = \epsilon_r \phi_r, \quad (3.32)$$

em que o operador de Fock, \hat{F}_r , é escrito como

$$\hat{F}_r = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}} + \sum_{s=1}^{n/2} [2\hat{f}_s(i) - \hat{K}_s(i)], \quad (3.33)$$

em que $\frac{1}{2}\nabla_r^2$ refere-se à energia cinética do elétron i no orbital ϕ_r , $Z_\alpha/R_{i\alpha}$ refere-se ao potencial eletrostático atrativo dos núcleos α ao elétron i e o último termo contém duas contribuições: $\hat{f}_s(i)$ é chamado de operador de Coulomb e $\hat{K}_s(i)$ de operador de troca, definidos como

$$\hat{f}_s(i) \phi_r = \langle \phi_s | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_s \rangle \phi_r, \quad (3.34)$$

$$\hat{K}_s(i) \phi_r = \langle \phi_s | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_r \rangle \phi_s, \quad (3.35)$$

onde $\hat{f}_s(i)$ refere-se ao potencial eletrostático repulsivo do elétron i no orbital ϕ_r sobre todos os elétrons j contidos nos orbitais ϕ_s e $\hat{K}_s(i)$ é um termo puramente quântico, relacionado com a antissimetria da função de onda eletrônica.

Ao descrever uma molécula através de um único determinante de Slater

e da aproximação CLOA–OM, precisa-se determinar a menor energia e função de onda que se pode obter com essas aproximações. A melhor função de onda é encontrada utilizando o método variacional, que determina a energia e os coeficientes para a construção dos orbitais moleculares do sistema através do determinante secular

$$|\mathbf{F} - \epsilon \mathbf{S}| = 0, \quad (3.36)$$

onde \mathbf{S} é a matriz de recobrimento envolvendo os orbitais atômicos (isto é, $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$) e \mathbf{F} é a representação matricial do operador de Fock.

A determinação dos orbitais e energias depende da construção do operador de Fock, e este tem uma dependência explícita dos próprios orbitais. Esse problema é resolvido utilizando-se um procedimento de campo autoconsistente (SCF). Um orbital tentativa é utilizado, e o operador obtido através deste orbital é usado para a determinação de novos orbitais. Os novos orbitais são utilizados para determinar novos operadores e, assim, determina-se novas energias e orbitais. O ciclo é continuado até obedecer um critério de convergência.

A teoria *ab initio* Hartree-Fock é um método bastante rigoroso e sua melhora sistemática leva a determinação de teorias mais sofisticadas, que chegam mais perto da solução da equação de Schrödinger. Assim, o desenvolvimento de técnicas computacionais e matemáticas levam ao limite de Hartree-Fock, que é definido como a solução das equações de HF, no limite de funções de base infinita e sem aproximações adicionais. Quando o limite de Hartree-Fock é alcançado, então o erro na energia associada à aproximação HF para um dado sistema, a chamada energia de correlação E_{corr} , é definido como

$$E_{corr} = E - E_{HF}, \quad (3.37)$$

onde E é a energia “verdadeira” e E_{HF} é a energia do sistema no limite de Hartree-Fock. Apesar deste erro na energia, ele pode ser ignorado em situações em que o erro associado com a energia de correlação é cancelado em dois ou mais sistemas. Além disso, as funções de onda de HF podem ser úteis para a predição de propriedades além da energia, já que a função de onda obtida via Hartree-Fock pode não ser uma autofunção do operador Hamiltoniano porém pode ser uma boa aproximação para a autofunção de outro operador mecânico-quântico (CRAMER; BICKELHAUPT, 2002).

Devido às restrições da teoria de Hartree-Fock, foram desenvolvidas teorias baseadas no método HF para resgatar a correlação eletrônica. Estas teorias, chamadas de pós-HF, incluem a teoria da perturbação de Møller-Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934), a teoria da interação da configuração (SHERRILL; III, 1999), que trata a função de onda eletrônica como uma função contendo mais de um determinante de Slater na expansão (3.30), e

a teoria *coupled cluster* (ČÍŽEK, 1966). Apesar da sistemática melhorar ao utilizar-se destas teorias em relação ao método de Hartree-Fock, o custo computacional destas teorias é bastante alto, tornando-as com uma aplicação restrita na Química.

3.3.2 Teoria do funcional da densidade

Muito dos métodos utilizados em química quântica ainda descrevem o sistema por uma função de onda, obtida pela resolução da equação de Schrodinger. A função de onda de um elétron é descrita por um spin e três coordenadas espaciais e não é particularmente intuitiva para sistemas de mais de um elétron. Ao escrevermos a função de onda de um sistema de partículas (elétrons) idênticas por um determinante de Slater de orbitais de um elétron, preserva-se certo significado químico pois assume-se cada elétron como fracamente interagente e sob influência de um potencial intereletrônico *médio* devido aos outros $N - 1$ elétrons (método de Hartree-Fock). Métodos de primeiros princípios baseados em funções de onda podem ter sua qualidade aumentada resgatando parte da correlação eletrônica (métodos pós-HF). A principal desvantagem desses métodos é que a função de onda torna-se de difícil interpretação — é um oráculo que retorna respostas valiosamente precisas quando questionada por um operador mecânico-quântico, mas oferece pouco intuitivamente (CRAMER; BICKELHAUPT, 2002).

Uma alternativa aos métodos baseados na função de onda é a teoria do funcional da densidade. Nessa teoria, utiliza-se a densidade eletrônica para determinar as propriedades eletrônicas de um sistema. Algumas de suas vantagens, em relação à métodos que utilizam a função de onda como o Hartree-Fock, são a ampla faixa de aplicação e seu custo computacional, que é comparável aos métodos baseados em Hartree-Fock. Porém, com o uso da DFT, resgata-se uma parte maior da correlação eletrônica. As teorias de Hartree-Fock não consideram parte da correlação eletrônica ao tratar um elétron sob o campo médio de $N - 1$ elétrons, e parte dessa correlação é tratada na teoria DFT com o mesmo custo computacional de um cálculo baseado num método HF, onde parte da correlação só seria resgatada com um método pós-HF. Seu desempenho melhor para uma maior gama de sistemas moleculares frente aos métodos baseados em HF tornou a teoria do funcional de densidade amplamente utilizada atualmente, e por sua grande aplicabilidade ela foi o método de escolha para a obtenção de geometrias de equilíbrio de alguns componentes das interfaces estudadas nesse trabalho.

A teoria do funcional da densidade está fundamentada em dois teoremas, propostos em 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHEN-

BERG; KOHN, 1964). Eles provaram que para um sistema eletrônico, a energia do estado fundamental, a função de onda, e todas as propriedades eletrônicas moleculares são univocamente determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, uma função de somente três variáveis (o zero corresponde ao estado fundamental). A energia do estado fundamental E_0 é um funcional de ρ_0 e escreve-se $E_0 = E_0[\rho_0]$. A teoria do funcional da densidade demonstra que existe uma maneira de se calcular E_0 e outras propriedades eletrônicas do estado fundamental, de maneira exata, com a densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 .

No caso de sistemas moleculares, o Hamiltoniano puramente eletrônico, desconsiderando-se os termos que envolvem o spin explicitamente, é a soma de termos envolvendo a energia cinética eletrônica T , atrações elétron-núcleo V_{Ne} e repulsões elétron-elétron V_{ee} . Utilizando a média destas quantidades para o estado fundamental, tem-se $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$, em que as barras denotam médias. Cada um dos valores médios nesta equação é determinada pela função de onda do estado fundamental, que, por sua vez, é determinada por $\rho_0(\mathbf{r})$. Portanto, cada uma dessas médias é um funcional de ρ_0

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]. \quad (3.38)$$

Para a interação elétron-núcleo, temos que $\bar{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i)$, onde $v(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha}/\mathbf{r}_{i\alpha}$ é o potencial de interação nuclear para um elétron localizado no ponto \mathbf{r} , em unidades atômicas. Podemos escrever de maneira direta

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.39)$$

Temos então que o funcional $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ é conhecido, porém os funcionais $\bar{T}[\rho_0]$ e $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ são desconhecidos pois dependem das correlações eletrônicas.

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0], \quad (3.40)$$

onde o funcional $F[\rho_0]$ é definido como $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ e é independente de potenciais externos ao sistema eletrônico. No entanto, a equação (3.40) não fornece uma maneira prática de calcular E_0 a partir de ρ_0 porque o funcional $F[\rho_0]$ é desconhecido.

Ao conhecer a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, o teorema de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) diz que é possível, em princípio, calcular todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental a partir de ρ_0 , sem a necessidade de encontrar a função de onda total. Na abordagem “tradicional” da mecânica-quântica, primeiro deve-se

encontrar a função de onda e depois encontrar a densidade ρ por integração. O teorema de Hohenberg-Kohn não diz como calcular E_0 a partir de ρ_0 , já que o funcional $F[\rho_0]$ é desconhecido, e também não revela como encontrar ρ_0 sem antes encontrar a função de onda correspondente mas, sim, demonstra a validade da equação (3.40). Um método prático desenvolvido em 1965 por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) descreve como encontrar ρ_0 e também a energia E_0 a partir de ρ_0 . Este método é capaz, em princípio, de gerar resultados exatos, porém devido as equações do método de Kohn-Sham (KS) conterem um funcional desconhecido que precisa ser aproximado, a formulação KS da DFT gera resultados somente aproximados.

Definindo o funcional de troca-correlação como

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (3.41)$$

A partir da abordagem de Kohn-Sham, obtém-se a equação (KOHN; SHAM, 1965)

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (3.42)$$

Na equação acima a energia E_0 é expressa por quatro termos; os três primeiros são facilmente calculados a partir de ρ e incluem a maior contribuição para a energia do estado fundamental, enquanto que o quarto termo, E_{xc} , não é um termo trivial. A eficácia de um cálculo de propriedades moleculares a partir do formalismo KS-DFT depende de quão boa é a aproximação de E_{xc} .

Existem várias aproximações para o funcional E_{xc} , como por exemplo a aproximação local da densidade (*Local Density Approximation*, LDA) (PERDEW; ZUNGER, 1981), funcionais de gradiente corrigido (*Generalized-Gradient Approximation*, GGA) (PERDEW; YUE, 1986), funcionais meta-GGA (PERDEW et al., 1999) e funcionais híbridos (BECKE, 1993). O termo “aproximação local da densidade” foi originalmente utilizado para indicar as aproximações da DFT em que o valor de ϵ_{xc} em qualquer posição \mathbf{r} possa ser calculado exclusivamente com o valor de ρ naquela posição, isto é, o valor local de ρ . Hohenberg e Kohn demonstraram que, se ρ varia pouco com a posição, então E_{xc} é descrito de forma eficaz por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r}. \quad (3.43)$$

Pode-se demonstrar que ϵ_{xc} pode ser escrita como a soma das partes de troca e correlação

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho). \quad (3.44)$$

Na prática, os únicos funcionais que possuem aplicação em termos da LDA são os derivados da análise de um modelo do gás uniforme de elétrons. A energia de troca de um gás uniforme de elétrons pode ser calculada através do funcional

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{1/3}(\mathbf{r}). \quad (3.45)$$

A constante α utilizada tem o valor de $2/3$; porém, outras aproximações utilizam a mesma forma de ε_x mas com valores diferentes de α , como por exemplo a abordagem de Slater ($\alpha = 1$) e o modelo $X\alpha$ ($\alpha = 3/4$) (SLATER; JOHNSON, 1972). Todos esses modelos tem a mesma dependência local da densidade, mas somente o primeiro é chamado de LDA, enquanto os outros são chamados de modelo de Slater (S) e modelo $X\alpha$. A parte referente à energia de correlação $\varepsilon_c(\rho)$ foi estimada por Vosko, Wilk e Nusair e os resultados expressos na forma de funções complicadas (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980).

Em sistemas moleculares, a densidade eletrônica geralmente não é uniforme, logo a abordagem LDA não é recomendável. Uma maneira de melhorar o funcional de troca e correlação é fazê-lo depender não somente do valor local da densidade mas também da medida em que a densidade está localmente mudando, isto é, o gradiente da densidade. Estes métodos são chamados de “gradiente-corrigidos” ou aproximação do gradiente generalizado (PERDEW; YUE, 1986). A maioria dos funcionais corrigidos por gradiente são construídos a partir do funcional LDA com um termo de correção adicionado,

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right]. \quad (3.46)$$

O subscrito x/c significa que a aproximação é utilizada tanto para o funcional de troca como o de correlação. O segundo termo da expressão acima, $\Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right]$, é o termo responsável pela correção à aproximação LDA e é dependente não somente da densidade eletrônica como também de seu gradiente. Funcionais da energia de troca e correlação na aproximação GGA são desenvolvidos utilizando considerações teóricas como o conhecimento do comportamento dos verdadeiros (porém desconhecidos) funcionais E_x e E_c em várias situações limites como guia, geralmente com algum empirismo incluído, escolhendo os parâmetros que gerem bons resultados para as propriedades moleculares calculadas.

Alguns funcionais GGA de troca comumente utilizados são os funcionais de Perdew e Wang 1986 (que não contém parâmetros empíricos), designado PW86 ou PWx86 (PERDEW; YUE, 1986), o funcional de 1988

de Becke (BECKE, 1988), denotado por B88, Bx88, Becke88 ou B, e o funcional de troca de Perdew e Wang de 1991 PWx91 (PERDEW,). O funcional B88 incorpora um único parâmetro empírico que teve seu valor ótimo ajustado para a energia de troca de Hartree-Fock conhecida de seis átomos de gases nobres, do He até o Rn. Vários funcionais de correlação também são utilizados na literatura. Os mais utilizados são os funcionais de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE; YANG; PARR, 1988), o funcional de correlação de Perdew de 1986 (P86 ou Pc86) (PERDEW, 1986), Becke-95 (B95) (BECKE, 1996) e o funcional de correlação de Perdew-Wang de 1991 (PERDEW et al., 1992). O funcional P86 inclui somente um parâmetro empírico ajustado para o átomo de neônio. Os funcionais PW91 e B95 não utilizam parâmetros empíricos. O funcional de correlação e troca de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) também não possui parâmetros empíricos. O funcional LYP (LEE; YANG; PARR, 1988) não corrige a expressão para o funcional LDA mas recalcula a energia de correlação; ele contém quatro parâmetros empíricos ajustados para o átomo de hélio. Tipicamente, na literatura a completa especificação do funcional de troca e correlação é realizada concatenando os dois acrônimos dos funcionais. Assim, o uso do funcional BLYP indica a utilização do funcional de troca GGA de Becke com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr.

Funcionais de troca-correlação híbridos são bastante utilizados atualmente. Um funcional híbrido mistura a equação (3.46) com fórmulas envolvendo termos de Hartree-Fock. Por exemplo, o funcional GGA híbrido B3LYP (Becke3LYP) (BECKE, 1993), em que o 3 indica um funcional de 3 parâmetros, é definido como

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (3.47)$$

em que E_x^{HF} é dado pela equação de HF para o termo de troca

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle. \quad (3.48)$$

Os parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ são escolhidos para gerar bons ajustes para as energias de atomização molecular. O funcional híbrido B3PW91 troca o termo E_c^{LYP} na equação acima por E_c^{PW91} , e usa os mesmos valores de a .

A teoria do funcional da densidade tem a vantagem de permitir a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica em cálculos que levam computacionalmente o mesmo tempo que um cálculo Hartree-Fock, em que a correlação não é incluída. A classificação do método KS-DFT como de

primeiros princípios ainda é motivo de debate. Se o verdadeiro funcional E_{xc} é conhecido e utilizado, então o método KS–DFT deve ser um método de primeiros princípios. Entretanto, o funcional E_{xc} exato é desconhecido e deve ser substituído por um E_{xc} modelo, como um utilizado pela aproximação LDA ou GGA. Muitos consideram que o uso do E_{xc}^{LDA} desqualifica KS–DFT como um método de primeiros princípios, porém outros não. Muitos dos funcionais GGA contêm parâmetros empíricos, e os funcionais híbridos possuem constantes de mistura determinadas empiricamente. O uso de funcionais com parâmetros empiricamente determinados desqualifica o método de ser de primeiros princípios, porém o número de parâmetros utilizado nestas versões da DFT é bem menor que o número comumente utilizado em teorias semi-empíricas como AM1, PM3 ou EHT, que utilizam diversos parâmetros para vários tipos de átomos. O método KS–DFT é usualmente considerado como uma categoria à parte, distinto de métodos de primeiros princípios como Hartree-Fock, interação de configuração, teoria de perturbação de Møller-Plesset e *coupled cluster* (CRAMER; BICKELHAUPT, 2002).

Apesar do sucesso e da grande aplicabilidade da DFT, a teoria possui vários contrapontos. A teoria de Hohenberg-Kohn-Sham é basicamente uma teoria do estado fundamental. As extensões da teoria para tratar estados excitados aplicam-se somente em alguns casos — pode-se utilizar a DFT para calcular somente o estado de menor energia, referente a representação de cada simetria. Outro problema surge devido a utilização de funcionais aproximados na KS–DFT; isso torna a teoria não variacional e pode gerar uma energia menor que a energia do estado fundamental, em desacordo com o teorema variacional. Além disso, o verdadeiro E_{xc} deve conter termos de auto-interação, porém a maioria dos funcionais utilizados não são completamente livres de auto-interação. Através de métodos pós–HF, como CC, CI e MP, a maneira de se obter resultados mais exatos é clara. O uso de bases maiores e o aumento da ordem da correlação (CCSD, CCSDT, ...; CISD, CISDT,...; MP2, MP3, ...) aumenta sistematicamente a qualidade dos resultados, embora a melhora dos resultados é limitado pelo tempo computacional disponível. No KS–DFT, não existe uma maneira clara de construir funcionais E_{xc} mais precisos. Deve-se utilizar novos funcionais disponíveis para ver qual gerará melhor resultados para o problema de interesse.

O contraste chave entre HF e DFT (no limite de uma função de base infinita) é que a teoria HF é uma teoria intencionalmente *aproximada*, cujo desenvolvimento foi em parte motivado pela habilidade de resolver equações relevantes de forma exata, enquanto DFT é uma teoria *exata*, porém suas equações relevantes devem ser resolvidas de maneira aproximada porque um operador chave tem uma forma desconhecida. Existe uma diferença fundamental entre a teoria Hartree-Fock e a DFT. A teoria do funcional da den-

sidade não contém aproximações: é exata. Tudo o que precisa-se conhecer é o funcional E_{xc} como uma função de ρ . Apesar dos teoremas de Hohenberg e Kohn provarem que existe um funcional da energia, seus teoremas não demonstraram nenhuma orientação sobre a forma deste funcional. Apesar disso, progressos consideráveis em achar funções da densidade que podem ser utilizadas como boas aproximações de E_{xc} têm sido alcançados.

3.3.3 Teoria de Hückel estendida

A teoria de Hückel estendida é um método semi-empírico baseado na teoria do orbital molecular que utiliza a aproximação básica de tratar os elétrons de valência de um átomo separadamente dos elétrons do caroço. Ele foi desenvolvido primeiramente em 1952 pelo trabalho de Wolfsberg e Helmholz e é chamado de Hückel estendido por se assemelhar com a teoria de Hückel semi-empírica que trata hidrocarbonetos planos. Apesar de algumas semelhanças, a teoria de Hückel estendida utiliza bem menos aproximações e tem uma abrangência muito maior que a teoria de Hückel, podendo ser aplicada para compostos orgânicos e inorgânicos. A teoria vem sendo mais utilizada para tratar quanticamente sistemas grandes, como por exemplo polímeros e sólidos, que são de difícil acesso via métodos de primeiros princípios, e essa sua aplicação que a torna útil para tratar quanticamente os sistemas que pretendemos simular — interfaces sólido/líquido, contendo cerca de 3000 átomos.

No método de Hückel estendido assume-se que os elétrons de valência de uma molécula estão sob ação de um potencial efetivo, devido aos núcleos e os elétrons de caroço. Os elétrons de caroço (internos) da molécula são tratados implicitamente nesse potencial efetivo. Os orbitais moleculares de valência de uma molécula são dados como uma combinação linear de orbitais atômicos (CLOA),

$$\phi_r = \sum_{\mu} c_{r\mu} \chi_{\mu}. \quad (3.49)$$

A energia de cada orbital molecular é dada por

$$\varepsilon_r = \langle \phi_r | \hat{H} | \phi_r \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{r\mu}^* c_{r\nu} \langle \chi_{\mu} | \hat{H} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (3.50)$$

Os orbitais moleculares são ortonormalizados, ou seja,

$$\langle \phi_r | \phi_s \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{r\mu}^* c_{s\nu} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \delta_{r,s}. \quad (3.51)$$

Usualmente não utiliza-se orbitais atômicos como base para descrição dos orbitais molecular devido a seu custo computacional. Cada orbital atômico de valência é representado por um orbital do tipo *Slater* (*Slater-Type Orbital*, STO), que possui a fórmula matemática

$$\varphi(\vec{r}; \zeta) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} (2\zeta)^{n+1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.52)$$

em que ζ é um expoente que pode ser escolhido de acordo com uma série de regras desenvolvidas por Slater que dependem do número atômico; este parâmetro pode ser interpretado como o número atômico efetivo do átomo. Y_l^m é a função esférica harmônica e n é o número quântico principal para o orbital de valência em questão. Os orbitais STOs tem várias características que fazem deles uma boa escolha para a descrição de orbitais atômicos: possuem um decaimento exponencial correto com o aumento de \vec{r} , o componente angular é hidrogeniônico, o orbital 1s possui um vértice no núcleo e, o mais importante, as integrais de recobrimento entre STOs diferentes em função da distância internuclear podem ser calculadas com certa facilidade.

A minimização da energia em relação aos coeficientes dos orbitais atômicos gera o determinante secular

$$|H_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}| = 0, \quad (3.53)$$

onde $H_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_\mu | \hat{H} | \chi_\nu \rangle$ e $S_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$.

Como o operador $H_{\mu\nu}$ não tem uma forma específica, existe o problema de como realizar o cálculo das integrais $H_{\mu\nu}$. Para $\mu = \nu$, a integral de um-elétron $H_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_\mu | \hat{H} | \chi_\mu \rangle$ parece-se com uma energia média para um elétron no orbital atômico χ_μ localizado no átomo R na molécula. Portanto, o método de Hückel estendido utiliza $H_{\mu\mu}$ como a energia de ionização do orbital de valência do átomo R. O termo energia de ionização do orbital de valência denota a energia necessária para remover um elétron de um dado orbital de uma dada configuração específica ou de valência. Pelo teorema de Koopman (KOOPMANS, 1934), a energia do orbital do estado de valência é igual ao negativo do potencial de ionização do estado de valência (*Valence-Shell Ionization Potential*, VSIP) de χ_μ . Ou seja, as integrais $H_{\mu\mu}$ são aproximadas como o valor experimental do VSIP de cada orbital atômico.

Para os elementos de fora da diagonal, $H_{\mu\nu}$, $\mu \neq \nu$, Wolfsberg, Helmholtz e Hoffmann sugeriram a fórmula empírica

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} k (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu}. \quad (3.54)$$

Na equação acima, k é uma constante empírica e $S_{\mu\nu}$ a integral de recobri-

mento. Portanto, a energia associada com o elemento de matriz é proporcional à média dos VSIPs para os orbitais χ_μ e χ_ν multiplicado pelo grau de recobrimento dos dois orbitais no espaço. Nos cálculos de EHT modernos, o valor de k tipicamente utilizado é de 1,75 para todos os elementos de matriz, embora este valor pode ser ajustado quando necessário.

Devido a teoria de Hückel estendida utilizar aproximações em seu formalismo, ela não descreve bem certas propriedades moleculares, como por exemplo a superfície de energia potencial e, conseqüentemente, não consegue prever boas estruturas otimizadas para moléculas. Apesar disso, ela ainda é utilizada principalmente para a descrição de sistemas grandes, como propriedades eletrônicas de sólidos e polímeros, em que o tratamento por métodos de primeiros princípios é computacionalmente custoso. Além disso, a EHT pode ajudar a compreensão sobre a ligação química. Segundo Gimarç (GIMARC, 1979), o valor real do método de Hückel estendido não é seus resultados quantitativos, que não costumam ser expressivos, mas a natureza qualitativa de seus resultados e as interpretações que o resultados podem gerar.

3.4 IMPLEMENTAÇÃO DOS MÉTODOS UTILIZADOS

Os métodos teóricos descritos anteriormente foram utilizados a partir de pacotes computacionais. Os cálculos foram realizados no *cluster* Minerva, do departamento de Física da UFSC.

A dinâmica dos sistemas foi descrita através da mecânica molecular por meio do pacote GROMACS 4.03 (HESS et al., 2008). O pacote GROMACS é de fácil implementação, paralelizado e altamente eficiente. Também permite a utilização de vários campos de força na MM, além de realizar cálculos híbridos QM/MM. O campo de força utilizado para descrever as moléculas neste trabalho foi o AMBER (CORNELL et al., 1995), e os parâmetros retirados da literatura de acordo com o sistema estudado e citados durante a discussão do trabalho, no capítulo a seguir.

A minimização de estruturas foi realizada com o pacote Gaussian 03 (FRISCH et al., 2003) e VASP (KRESSE, 2004) utilizando o método DFT, dependendo do sistema a ser otimizado. Em geral, o programa VASP foi utilizado nas minimizações dos sistemas contendo *clusters* de dióxido de titânio. Os algoritmos de otimização variaram de acordo com o sistema e o programa utilizado, assim como os funcionais e as funções de base, e estão descritos durante a apresentação dos resultados deste trabalho.

A estrutura eletrônica das interfaces de TiO_2 /eletrólito foram calculadas via teoria de Hückel estendida. Apesar de ser um método semi-empírico,

a teoria de Hückel é de fácil implementação e computacionalmente pouco custosa. Por estas vantagens, pode ser utilizada para o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas grandes, como as interfaces estudadas neste trabalho. Utilizou-se um método modificado em relação ao EHT original, com a inclusão do efeito da polarização devido à presença do solvente. Os cálculos foram realizadas a partir de programas escritos pelo nosso próprio grupo de pesquisa, utilizando a linguagem FORTRAN.

A seguir, estão mostrados os resultados obtidos através da utilização dos programas mencionados. Todos os parâmetros utilizados nos cálculos estão descritos no apêndice A.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritas várias interfaces envolvendo o semicondutor TiO_2 visando sua aplicação em células solares sensibilizadas por corantes. Os métodos teóricos descritos no capítulo anterior serão utilizados para simular processos moleculares que ocorrem na interface das células de Grätzel com o intuito de aumentar a compreensão dos vários fatores que influenciam a eficiência das células solares de corantes.

A interface mais relevante nas células solares de corantes é a composta por TiO_2 -anatase(101)/eletrólito. A face (101) é a mais exposta nas nanopartículas de TiO_2 , enquanto o polimorfo anatase é o mais estável. A solução eletrolítica em células solares de corantes convencionais é geralmente composta por um par redox dissolvido em solvente, usualmente uma nitrila. Neste estudo consideramos a solução eletrolítica mais comumente utilizada nas células solares de corantes, o par redox I^-/I_3^- dissolvido em acetonitrila. Apesar de sua larga utilização como solvente em células solares de corantes a acetonitrila possui algumas desvantagens, como sua elevada pressão de vapor que dificulta a encapsulação destes dispositivos e diminui a aplicação prática dos mesmos.

Primeiramente validamos a descrição do solvente utilizado, acetonitrila, e sua interação com a interface de TiO_2 -anatase. Após, estudamos o efeito da inclusão de defeitos na superfície (101) do TiO_2 na interface com o solvente e na presença de eletrólitos. O efeito da passivação da superfície, comumente utilizando piridina ou seus derivados, também foi estudado. Para o estudo destes sistemas, métodos clássicos foram utilizados para estudar a dinâmica dos sistemas e métodos quânticos aplicados ao cálculo das propriedades eletrônicas relacionadas à interação entre eletrólitos e semicondutor na interface destes dispositivos fotovoltaicos. Todos os parâmetros utilizados nas simulações estão descritos no apêndice A.

4.1 DESCRIÇÃO DO SOLVENTE: CH_3CN

Acetonitrila (ACN) é um solvente orgânico polar aprótico não-viscoso utilizado na maioria das células de Grätzel. É uma molécula polar, com momento de dipolo de 3,92 D, toxicidade baixa, massa molar $41,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e, na temperatura ambiente, é um líquido incolor. A acetonitrila é largamente utilizada em sínteses orgânica e inorgânica devido a sua polaridade moderada e por solubilizar uma ampla faixa de compostos orgânicos e íons. Nas simulações de dinâmica molecular clássica realizadas a molécula de acetoni-

trila é representada por um modelo com seis tipos de átomos, contendo três hidrogênios (HC), um carbono metílico (CT), um átomo de carbono (YC) e um de nitrogênio (YN) do grupamento nitrila (figura 11), com os parâmetros do campo de força derivados do trabalho de Nikitin e Lyubartsev (NIKITIN; LYUBARTSEV, 2007), de acordo com o campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995).

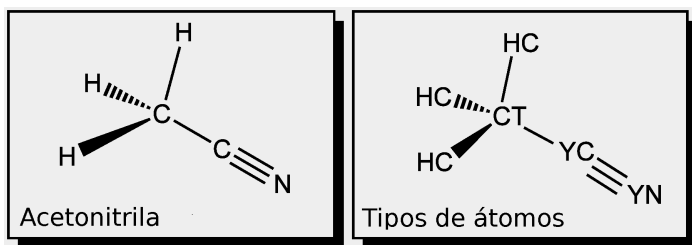


Figura 11: Representação da molécula de ACN.

Para obter as propriedades termodinâmicas da acetonitrila líquida, foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássica em caixas cúbicas contendo 216 e 512 moléculas de ACN, usando condições periódicas de contorno no ensemble isotérmico-isobárico NPT. As simulações foram realizadas com o pacote GROMACS 4.0 (HESS et al., 2008), utilizando-se o algoritmo *leapfrog* (HOCKNEY, 1970) para a evolução temporal das moléculas. Inicialmente, os sistemas foram levados à temperatura desejada de $T = 298$ K aumentando-se a temperatura a partir de 10 K por um período de 30 ps, em condições de volume constante, seguido por um período para equilíbrio de 400 ps. A temperatura foi mantida em 298 K por meio do termostato de rescalonamento das velocidades (BUSSI; DONADIO; PARRINELLO, 2007), utilizando uma constante de acoplamento de 0,1 ps. Esta etapa da simulação garantiu a termalização do sistema na temperatura desejada de 298 K. Em seguida simulações de 1 ns foram realizadas, mantendo a pressão em 1 bar pelo algoritmo de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984), com uma constante de acoplamento de 0,2 ps e uma compressibilidade isotérmica (experimental, 10^{11} K) de $81,7 \text{ Pa}^{-1}$.

Após esta etapa da simulação chegou-se à condição desejada de temperatura e pressão: $T = 298$ K e $P = 1$ bar, necessárias para simular de maneira fidedigna as propriedades da ACN líquida observadas experimentalmente. Em todas as etapas uma constante dielétrica $\epsilon = 1$ foi utilizada, a lista de pares não-ligantes foi atualizada a cada dez passos (NIKITIN; LYUBARTSEV, 2007) e o raio de corte para as interações foi de 8 Å. Utilizou-se o

método *particle-mesh Ewald* (PME) (DARDEN; YORK; PEDERSEN, 1993) para calcular as interações eletrostáticas e aplicou-se correção de longo alcance para as interações de van der Waals em todas as simulações. Após o equilíbrio, a densidade média d e o calor de vaporização ΔH_{vap} foram calculados e comparados com os valores experimentais (AN; MAANSSON, 1983) (tabela 1). O calor de vaporização foi calculado a partir da energia de interação intermolecular média U_{int} como

$$\Delta H_{vap} = -U_{int} + RT. \quad (4.1)$$

Como as moléculas de solvente não possuem interações internas do tipo não-ligante além de vizinhos 1–4, U_{int} é calculado como a soma de U_{elet} e U_{vdw} , dividido pelo número de moléculas no sistema. Os valores obtidos mostram boa concordância com os resultados experimentais para a acetoneitrila líquida (AN; MAANSSON, 1983). Funções de distribuição radial (RDF), definidas como

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \quad (4.2)$$

$$= \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2}, \quad (4.3)$$

onde $\langle \rho_B(r) \rangle$ é a densidade de partículas do tipo B à uma distância r de partículas A , e $\langle \rho_B \rangle_{local}$ é a densidade média de partículas do tipo B sobre esferas em torno de partículas A com raio r_{max} . Geralmente o valor de r_{max} utilizado é de metade do cubo de simulação. As funções de distribuição radial dos dados das simulações foram obtidas e estão na figura 12.

| | T (K) | P (bar) | d (kg·m⁻³) | ΔH_{vap} (kcal·mol⁻¹) |
|--------------|--------------|----------------|------------------------------|--|
| Cubo 1 | 297,7 | 0,94 | 760,2 | 7,93 |
| Cubo 2 | 297,8 | 0,98 | 753,8 | 7,87 |
| Experimental | 298,2 | 1,00 | 776,8 | 8,01 |

Tabela 1: Resultados da simulação de DM para dois cubos de ACN.

As funções de distribuição radial calculadas demonstram um pico pronunciado na RDF dos tipos de átomos YN-CT. Este pico evidencia as interações eletrostáticas atrativas do alinhamento dipolar antiparalelo. Comparando-se as funções de distribuição radial para os tipos de átomos YN-CT e YN-YC pode-se observar a presença de um pico mais pronunciado para a interação YN-CT, demonstrando que existem mais nitrogênios voltados para o carbono metílico, mais positivamente carregado, em relação ao carbono do grupa-

mento nitrila.

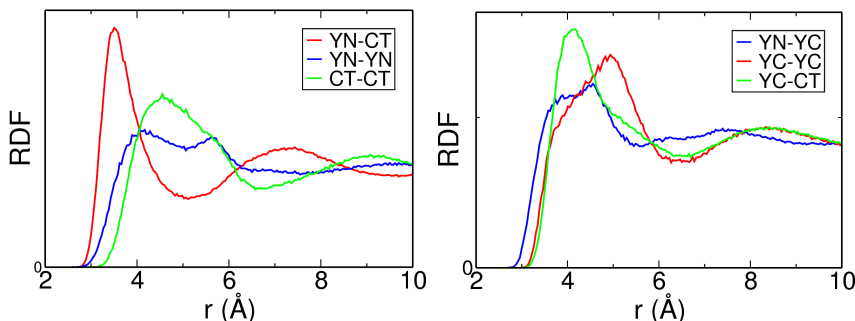


Figura 12: Funções de distribuição radial para a ACN.

Comparando os resultados obtidos na literatura (AN; MAANSSON, 1983; GRABULEDA; JAIME; KOLLMAN, 2000; NIKITIN; LYUBARTSEV, 2007) com os dados obtidos na tabela 1, pode-se concluir que o modelo proposto para descrever a molécula de acetonitrila na fase líquida por mecânica molecular é adequado para sua utilização em simulações posteriores. O solvente serve de suporte para a realização de reações químicas e sua correta descrição é essencial para simular corretamente os processos moleculares que ocorrem em interfaces de células solares de corantes.

4.2 INTERFACE TiO_2 /ACETONITRILA

A interface sólido/líquido mais relevante em células solares de corantes é a interface TiO_2 -anatase(101)/acetonitrila. Para células solares sensibilizadas por corantes essa é a região em que está adsorvido o corante. Portanto, é a região em que ocorre a maioria das reações e dos processos de transferência de carga. A energia de ligação da acetonitrila na superfície (101) do TiO_2 já foi calculada utilizando o método DFT, e seus valores típicos são de $14,24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para uma única molécula de ACN e $4,88 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para uma monocamada de ACN paralela adsorvida à superfície. A organização do solvente ACN em torno do TiO_2 também já foi estudada por mecânica molecular (SCHIFFMANN; HUTTER, 2008). As simulações tratadas nesta seção constituem mais uma etapa na direção de simular interfaces semicondutor/eletrólito em células solares de corantes.

Foram realizadas simulações da superfície (101) do semicondutor TiO_2 anatase em contato com acetonitrila utilizando uma célula unitária de $30,67$

$\text{\AA} \times 37,82 \text{\AA} \times 43,65 \text{\AA}$, contendo 405 moléculas de ACN. As moléculas de solvente foram tratadas como descrito na seção (4.1). A estrutura da superfície do semiconductor utilizada nas simulações de MM foi obtida através da otimização em vácuo de sua geometria utilizando o método DFT-GGA através do pacote VASP (KRESSE, 2004). Duas visões da superfície estão apresentadas na figura 13. Esta estrutura corresponde à fase anatase do TiO_2 , perfeitamente estequiométrica, e está de bom acordo com as geometrias encontradas na literatura. A interação entre as moléculas de ACN com a superfície de TiO_2 foi representada por um potencial de Lennard-Jones, com os parâmetros retirados do trabalho de Schiffmann, Hutter e VandeVondele (SCHIFFMANN; HUTTER, 2008). Os átomos de TiO_2 foram mantidos fixos durante a simulação, sem prejuízos para os resultados da simulação.

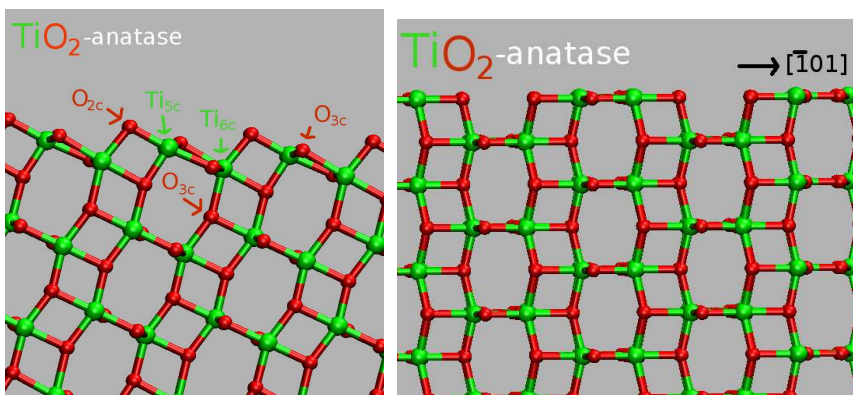


Figura 13: Estrutura otimizada do TiO_2 -anatase(101) perfeitamente estequiométrica.

Simulações de dinâmica molecular de 600 ps foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na seção anterior, aplicando condições periódicas de contorno, porém utilizando um ensemble NVT após um período de termalização de 400 ps e utilizando um raio de corte de 13 \AA . O resultado obtido está tal como o encontrado por Schiffmann e colaboradores para o TiO_2 sem defeitos (SCHIFFMANN; HUTTER, 2008). Uma imagem típica da simulação está apresentada na figura 14(a). Também calculou-se a função de distribuição linear (LDF) ao longo do vetor normal ao plano da interface, para os tipos de átomos YN, YC e CT do solvente (figura 14(b))

$$LDF_{\alpha}(z) = \frac{\langle \sum_i \delta(z_i^{\alpha} - z) \rangle}{\rho_{\alpha} A_{xy}}, \quad (4.4)$$

para os tipos de átomos $\alpha = \text{YN}, \text{YC}$ e CT , em que z_i^α é a coordenada z do átomo α na molécula i , $\rho_\alpha = \langle \sum_i \delta(r_i^\alpha - r) \rangle$ descreve a densidade de equilíbrio no interior da solução e A_{xy} é a área no plano (x, y) . Aqui, os resultados também apresentam muito bom acordo com a literatura (SCHIFFMANN; HUTTER, 2008).

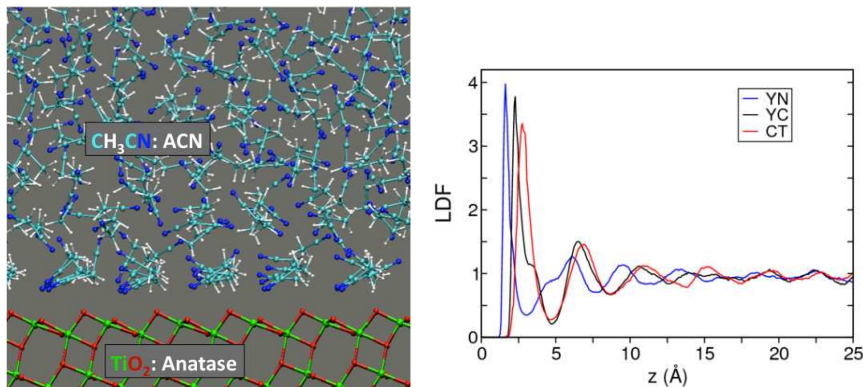


Figura 14: Configuração típica da interface TiO_2/ACN (*esquerda*) e função de distribuição linear da interface (*direita*).

A análise dos dados evidencia as características da interface. A primeira camada de ACN é bastante organizada e localiza-se $1,4 \text{ \AA}$ acima da superfície de TiO_2 , medida a partir dos átomos de oxigênio bicoordenados (O_{2c}) na superfície (101), aproximadamente $2,2 \text{ \AA}$ acima dos átomos de titânio pentacoordenados, Ti_{5c} com as moléculas de ACN orientadas paralelamente entre si, fazendo um ângulo médio de 25° com a superfície de TiO_2 . Na primeira camada, os átomos YN estão apontando predominantemente em direção aos átomos de titânio pentacoordenados, Ti_{5c} . A segunda camada encontra-se localizada aproximadamente $2,8 \text{ \AA}$ acima da superfície de TiO_2 . As moléculas de ACN desta camada também estão alinhadas paralelamente umas as outras, embora formem uma estrutura bem menos organizada. Os dados de LDF demonstram que as moléculas de ACN da segunda camada estão orientadas antiparalelamente em relação aos da primeira. A figura 14(b) mostra que os átomos CT da primeira camada de solvente sobrepõem-se com os átomos CT pertencentes à segunda camada, gerando um pico largo centrado em $2,5 \text{ \AA}$.

No alinhamento paralelo das moléculas de acetonitrila que compõem a primeira camada de solvatação, os dipolos moleculares da ACN estão alinhados de maneira desfavorável. Caso estivessem orientados antiparalelamente, os dipolos moleculares estariam numa configuração mais estável, porém,

nesse caso, a interação com a superfície seria desfavorável. Além disso, interações favoráveis YN-HC entre as moléculas da primeira camada ajudam a estabilizar a estrutura totalmente paralela. A forte interação entre os átomos YN-Ti_{5c} presentes na superfície e a formação de uma camada bastante organizada de solvente na interface pode ser determinante em vários processos que ocorrem nessas interfaces. Podemos citar, como exemplo, adsorção de corantes, aditivos e a aproximação de íons até o semicondutor. A presença dessa “barreira molecular” na superfície do dióxido de titânio pode atuar como obstáculo para diversos processos. Além disso, como a estrutura do solvente difere na interface em relação ao volume, antecipamos propriedades diferentes para o solvente na região interfacial, por exemplo sua habilidade de solvatar íons e sua constante dielétrica.

4.3 A INCLUSÃO DE DEFEITOS NO TiO₂

Cálculos envolvendo a presença de defeitos na superfície (101) do TiO₂ anatase foram realizados, pois nanopartículas de TiO₂ utilizadas em células solares de corantes não são estequiométricas. A ausência de oxigênio e grupos hidroxila são os dois tipos de defeitos mais comuns na superfície das nanopartículas. A remoção de átomos de oxigênio da superfície causa a redução do material e a formação de íons Ti³⁺, que induzem a formação de estados localizados no *gap* do material. O defeito estequiométrico mais comum é a ausência do oxigênio bicoordenado (O_{2c}), embora a ausência do oxigênio tricoordenado (O_{3c}) da superfície também possa ocorrer.

Supercélulas grandes, [TiO₂]₆₄, foram previamente otimizadas em vácuo, como ponto de partida para a geração de *clusters* de TiO₂ defeituosos. A geometria das supercélulas foi otimizada pelo método DFT-GGA por meio do pacote VASP (KRESSE, 2004), utilizando o funcional de correlação-troca de Perdew-Wang PW91. Os defeitos estudados foram a ausência de oxigênio bicoordenado (O_{2c}) e tricoordenado (O_{3c}) na superfície. Após a otimização da superfície estequiométrica, átomos de oxigênio O_{2c} (ou O_{3c}) foram eliminados das superfícies superior e inferior do *cluster*, para evitar o surgimento de campos dipolares através da supercélula. Então, a supercélula resultante foi otimizada pelo método de *simulated annealing* em nível DFT-GGA, através de um decaimento linear da temperatura até 1 K. A figura 15 mostra a superfície superior da supercélula com vacância O_{2c} otimizada. O sítio contendo o defeito está evidenciado por átomos ampliados: o oxigênio tricoordenado no sítio do defeito move-se pra cima, e está agora coordenado pelo Ti_{5c} no lado esquerdo (1,98 Å), o átomo de titânio Ti_{4c} no lado direito (1,82 Å) e o átomo de Ti_{6c} abaixo (2,14 Å). O ângulo de ligação Ti_{5c}-O_{3c}-Ti_{4c} é 125,34°.

A geometria obtida coincide com a de outros cálculos de nível DFT-GGA utilizando o funcional de correlação-troca Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) semi-localizado (TILOCCA; SELLONI, 2003; CHENG; SELLONI, 2009).

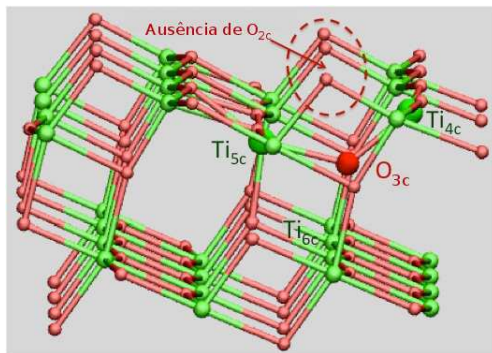


Figura 15: Superfície superior da supercélula de TiO_2 otimizada, reduzida com a retirada do oxigênio O_{2c} . O defeito está evidenciado pelo aumento dos átomos Ti_{5c} , O_{3c} e Ti_{4c} .

Nas simulações de dinâmica molecular clássica, a carga do oxigênio ausente foi distribuída entre os átomos de Ti e O vizinhos, de forma que a carga total dos grupos $[\text{TiO}_2]$ vizinhos continue neutra. O solvente foi novamente tratado como na seção (4.1), e a estrutura do semiconductor defeituoso gerado por DFT foi mantida fixa durante as simulações e chamada de $\text{TiO}_2(\text{O}_{2c})$. A figura 16 mostra uma imagem da interface de $\text{TiO}_2(\text{O}_{2c})/\text{ACN}$. Nota-se que os átomos de nitrogênio das moléculas de solvente aproximam-se aos átomos de Ti no defeito.

A função de densidade linear do sistema anatase reduzida/ACN foi calculada para a ausência de O_{2c} e O_{3c} . Enquanto que a figura 14(b) corresponde a uma interface perfeitamente estequiométrica, a curva do sistema $\text{TiO}_2(\text{O}_{2c})$ demonstrado na figura 17 apresenta um pico em torno de 1 Å (medido a partir do plano dos átomos de O_{2c}), que não é observado na curva de densidade do solvente diante da superfície perfeitamente estequiométrica, indicando uma maior interação entre os átomos YN- Ti_{5c} . Apesar da presença de defeitos ser um possível centro de reação na superfície, a maior interação do solvente com o átomo de titânio exposto pode dificultar reações de moléculas presentes na interface com o $\text{TiO}_2(\text{O}_{2c})$.

Uma análise similar foi realizada para os sistemas contendo vacâncias de O_{3c} (figura 18), mas não foram observadas diferenças significativas em relação à superfície de TiO_2 perfeitamente estequiométrica (figura 14(b)).

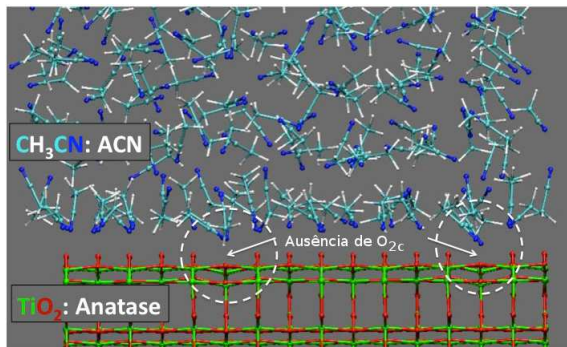


Figura 16: Estrutura da interface do TiO₂-anatase reduzido, TiO₂(O_{2c})/ACN. A imagem mostra parte da superfície de TiO₂ em que os átomos de O_{2c} estão ausentes.

Pode-se observar na figura uma configuração típica da interface, suas características pouco diferem em relação à superfície não-defeituosa. A ausência de O_{3c} não torna o titânio presente na superfície tão exposto quanto o defeito O_{2c} e não aumenta de forma significativa a interação entre o nitrogênio do grupo nitrila da ACN com o Ti_{5c}. O oxigênio bicoordenado, que é o átomo mais externo da superfície (101) na anatase, produz uma blindagem eficiente à aproximação das nitrilas ao titânio.

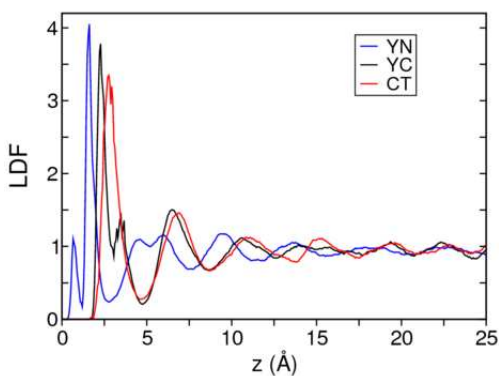


Figura 17: Função de densidade linear para a interface TiO₂/ACN com defeitos O_{2c}.

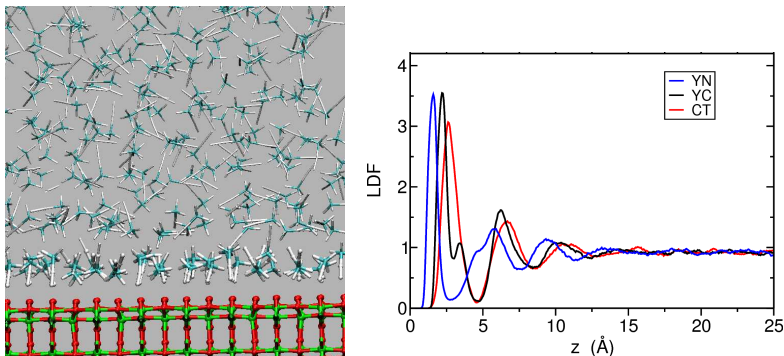


Figura 18: Configuração típica para a interface $\text{TiO}_2(\text{O}_{3c})/\text{ACN}$ (*esquerda*) e função de densidade linear para a interface TiO_2/ACN com defeitos O_{3c} (*direita*). Observa-se perfil semelhante à figura 14(b), em que a superfície está perfeitamente estequiométrica.

4.4 ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS

A interação de eletrólitos com a superfície defeituosa do TiO_2 pode ser de fundamental importância para compreender a recombinação dos elétrons foto-injetados no semicondutor com as espécies iônicas presentes em solução. Para estudar este processo realizou-se simulações de dinâmica molecular clássica envolvendo a superfície (101) do TiO_2 -anatase com defeitos do tipo O_{2c} e as espécies I_3^- , I_2 e $\text{I}_2^{\bullet-}$ na presença de solvente. A interação entre os eletrólitos e a superfície do TiO_2 foi descrita por um potencial de Lennard-Jones.

Os parâmetros de campo de força para cálculos via mecânica molecular, caracterizados principalmente pelas interações entre o TiO_2 e as espécies redox, foram obtidos ajustando o perfil de uma curva de energia potencial calculada via métodos de primeiros princípios no nível MP2/LANL2DZ através do pacote Gaussian (FRISCH et al., 2003), a um potencial efetivo clássico de van der Waals e coulômbico, $E(z)$ (figura 20, painel inferior). Para determinar a curva modelo $E(z)$, analisou-se a aproximação dos solutos a um complexo de TiO_5H_6 , através de um caminho em que a orientação das espécies iônicas permaneceu perpendicular à superfície de anatase, como mostra a figura 19. O complexo $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]$ possui um espectro eletrônico semelhante ao TiO_2 e é comumente utilizado em simulações envolvendo o estudo da adsorção de corantes ao TiO_2 , em que se utiliza o complexo devido a

grande quantidade de átomos presentes no dióxido de titânio, tornando-o de difícil simulação via métodos de primeiros princípios.

O procedimento de ajuste resultou em parâmetros de Lennard-Jones $\sigma_{Ti-I} = 2,16 \text{ \AA}$, $\sigma_{O-I} = 3,24 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{Ti-I} = 3,15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\varepsilon_{O-I} = 0,94 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. As cargas parciais utilizadas para o I_3^- foram $-0,4865e$ ($-0,03e$) para os átomos externos (internos) (ZHANG; LYNDEN-BELL, 2005). As cargas e a distância intramolecular adotada para os solutos foram as de equilíbrio, para as espécies de soluto em vácuo, $d_{I_3^-} = 3,140 \text{ \AA}$, $d_{I_2^{\bullet-}} = 3,407 \text{ \AA}$ e $d_{I_2} = 2,877 \text{ \AA}$. Os parâmetros moleculares para as interações entre as espécies iônicas e a acetonitrila foram retirados da referência (ZHANG; LYNDEN-BELL, 2005), assumindo as regras usuais de combinações entre os parâmetros utilizadas no campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995). A figura 20, painel inferior, demonstra a concordância entre as curvas de energia potencial $E(z)$, obtidas utilizando o campo de força via mecânica molecular (símbolos) comparadas com os cálculos de primeiros princípios MP2 (linhas). O campo de força obtido pelo ajuste reproduziu bem as características repulsivas da energia potencial entre o *cluster* e as espécies iônicas, assim como a parte atrativa da curva de energia potencial para a espécie neutra I_2 .

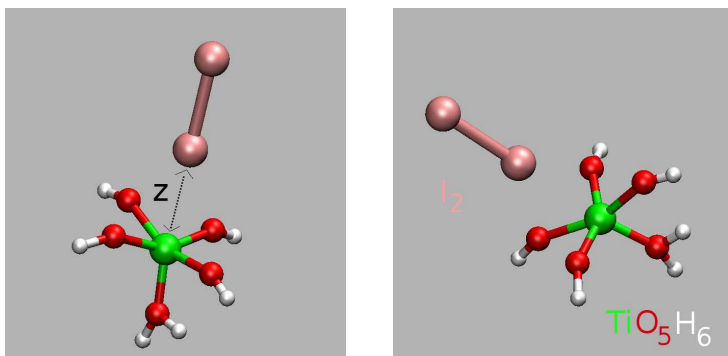


Figura 19: Modelo utilizado para a obtenção da curva de potencial calculada via MP2/LANL2DZ. O complexo $[Ti(OH)_4(H_2O)]$ foi utilizado para a obtenção de $E(z)$ para as espécies I_3^- , I_2 e $I_2^{\bullet-}$.

A figura 20, painel superior, mostra o potencial efetivo de interação entre a superfície de TiO_2 e as espécies redox em solução: I_3^- , $I_2^{\bullet-}$ e I^- em ACN na concentração de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (isto é, aproximadamente 1–2 íons dissolvidos em 400–430 moléculas de ACN). Analisou-se as interações na vizinhança do defeito de vacância do oxigênio bicoordenado, O_{2c} . Utilizamos o método de força média para calcular a energia livre de Helmholtz para a aproximação

do soluto até a posição do defeito. Neste método, através de um potencial adaptativo obtém-se a força média e, a partir dela, pode-se determinar $W(z)$, definido como

$$W(z) \propto k_B T \ln \langle \delta(z_\alpha - z) \rangle. \quad (4.5)$$

Na equação acima z_α refere-se à coordenada z , normal à superfície (101) do TiO_2 -anatase, medida a partir da posição da vacância de O_{2c} . O símbolo $\langle \dots \rangle$, na equação (4.5), representa a média estatística obtida através das simulações de dinâmica molecular à temperatura ambiente, $T = 298$ K. Uma configuração típica do sistema contendo o eletrólito I_3^- e I_2 está exposta na figura 21 para dois pontos de vista diferentes, juntamente com a definição das diferentes camadas da interface.

Os potenciais de força média exibem uma configuração de mínimo de energia em $z \sim 1$ Å, correspondendo ao estado adsorvido \mathcal{A} , em que as espécies redox estão ligadas aos defeitos na camada de Stern. O estado \mathcal{A} é mais estável que os estados totalmente solvatados das espécies redox no interior da solução, sugerindo que os defeitos na superfície atuam como armadilhas efetivas de espécies redox. Uma análise das configurações espaciais dos íons no estado \mathcal{A} indica que estes orientam-se quase paralelamente à interface na posição do defeito na superfície, como mostra a figura 22. Na ausência de espécies redox, estes sítios são tipicamente ocupados por moléculas de solvente. Configurações de mínimo de energia local são observadas a $z \sim 7, 2$ Å, correspondendo aos estados marginais à camada externa de Helmholtz, denominados \mathcal{B} .

A figura 20 mostra que os estados \mathcal{A} e \mathcal{B} são separados por uma grande barreira de potencial, que foi calculada utilizando um método de força adaptativa implementada no programa NAMD (PHILLIPS et al., 2005). Como descrito em relação à figura 20, a transferência das espécies redox do estado \mathcal{B} para \mathcal{A} exige a superação de uma barreira de energia livre de $\Delta W(\mathcal{B} - \text{pico}) \approx 17, 20$ e 32 kcal·mol⁻¹ para as espécies I_3^- , $\text{I}_2^{\bullet-}$ e I^- , respectivamente. Retirar as espécies redox de \mathcal{A} e transferi-las para o estado \mathcal{B} é ainda mais difícil, com barreiras de energia livre de $\Delta W(\mathcal{A} - \text{pico}) \approx 23$ kcal·mol⁻¹ para I_3^- e $\text{I}_2^{\bullet-}$, e $\Delta W(\mathcal{A} - \text{pico}) \approx 35$ kcal·mol⁻¹ para o ânion I^- .

A dinâmica fundamental de interconversão entre os estados \mathcal{A} e \mathcal{B} é caracterizada pelas taxas de reação direta e reversa, $k_d(\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{B})$ e $k_r(\mathcal{A} \leftarrow \mathcal{B})$, respectivamente, estimada pela teoria do estado de transição (GARDINER, 1985). A taxa k_r de Arrhenius para transferir as espécies redox do estado \mathcal{B} para \mathcal{A} é

$$k_r \approx \frac{D}{k_B T} \frac{\sqrt{|W''_{\text{pico}}| \cdot W''_{\mathcal{B}}}}{2\pi} \exp[-\beta \Delta W_{\mathcal{B}}], \quad (4.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, D é a constante de difusão, $\beta = 1/k_B T$,

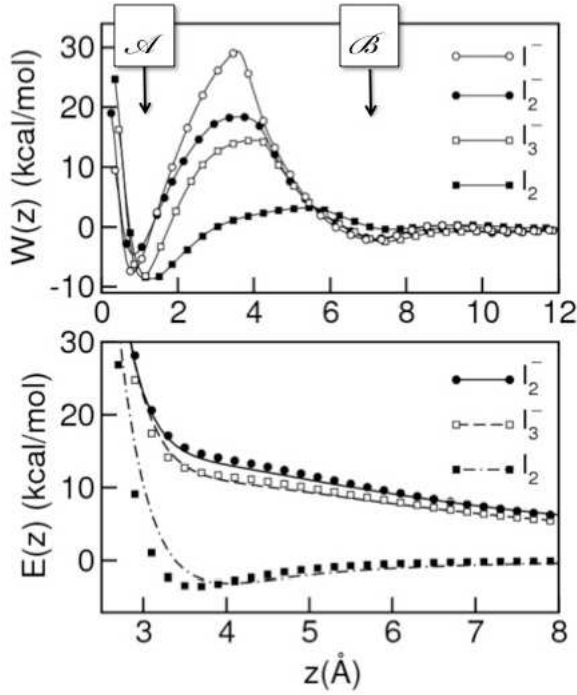


Figura 20: Acima: Potencial de força média $W(z)$ descrevendo as interações efetivas entre I_3^- , $I_2^{\bullet-}$, I_2 e I^- em ACN e a superfície de TiO_2 na vizinhança do defeito referente a ausência de O_{2c}^{2-} . Abaixo: Comparação da curva de energia potencial *ab initio* entre o complexo TiO_5H_6 e as espécies redox, incluindo I_3^- (linha tracejada), $I_2^{\bullet-}$ (linha sólida) e I_2 (linha pontilhada) e o cálculo obtido através de mecânica molecular, descrito por símbolos.

$\mu = D/k_B T$ é a mobilidade iônica no solvente e $\sqrt{|W''_{pico}| \cdot W''_{\mathcal{D}}}$ é a média geométrica das derivadas segundas no ponto de mínimo e máximo de $W(z)$. Consideramos a constante de difusão $D \approx 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para ambas as espécies iônicas (HAUCH; GEORG, 2001). Assim, obtemos um prefator da equação (4.9) que é aproximadamente igual para ambos os íons ($1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$), resultando nas taxas de reação

$$k_r(I_2) \approx (6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}) e^{-\frac{3,6}{0,596}} \simeq 1,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}. \quad (4.7)$$

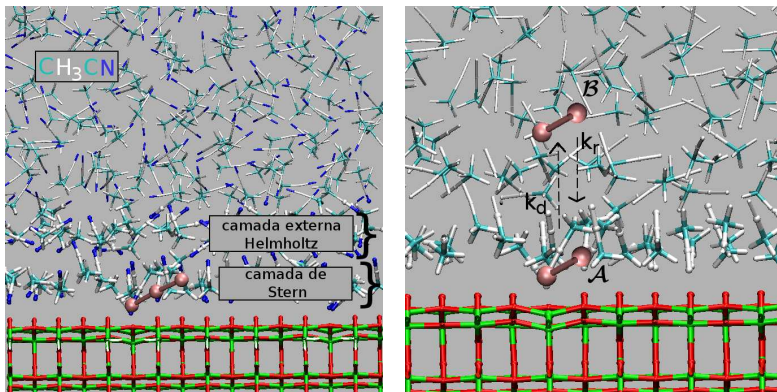


Figura 21: Configurações típicas da interface $\text{TiO}_2/\text{Eletrólito}/\text{ACN}$. À esquerda estão identificadas as diferentes camadas da interface, enquanto à direita estão excitados os diferentes estados \mathcal{A} e \mathcal{B} .

$$k_r(I_3^-) \approx (1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}) e^{-\frac{17}{0.596}} \simeq 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}. \quad (4.8)$$

$$k_r(I_2^{\bullet-}) \approx (1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}) e^{-\frac{20}{0.596}} \simeq 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \quad (4.9)$$

O perfil do potencial de força média $W(z)$ para a espécie neutra I_2 é significativamente diferente de aqueles das espécies iônicas. A barreira de energia livre de ativação, separando os estados \mathcal{A} e \mathcal{B} , é muito menor que as barreiras correspondentes para as espécies iônicas. Adicionalmente, a barreira de energia livre de ativação para a dessorção ao estado \mathcal{B} é significativamente menor e comparável a típicas energias térmicas, $\Delta W_{\mathcal{B}} \sim 1\text{--}2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A comparação entre os potenciais de força média $W(z)$, das espécies iônicas solvatadas interagindo com o TiO_2 , com as curvas de energia potencial $E(z)$, para as espécies interagindo com um complexo de TiO_5H_6 , pode auxiliar na interpretação física da barreira de energia de ativação para as espécies redox adsorvidas/dessorvidas na posição do defeito. Posto que as barreiras não são observadas para $E(z)$, sua ocorrência em $W(z)$ deve-se a mudanças de energia livre de solvatação dos solutos. Tais mudanças na energia livre são bem mais pronunciadas para as espécies redox carregadas (isto é, $\text{I}_2^{\bullet-}$, I^- e I_3^-) comparando-se com a molécula neutra I_2 . Além disso, observa-se diferenças nas alturas relativas das barreiras de energia livre. Por exemplo, na adsorção de I^- , em que a carga líquida é localizada em um único átomo, é observada uma mudança de energia de solvatação maior; em contraste, por exemplo, com as cargas mais deslocalizadas em $\text{I}_2^{\bullet-}$ e I_3^- .

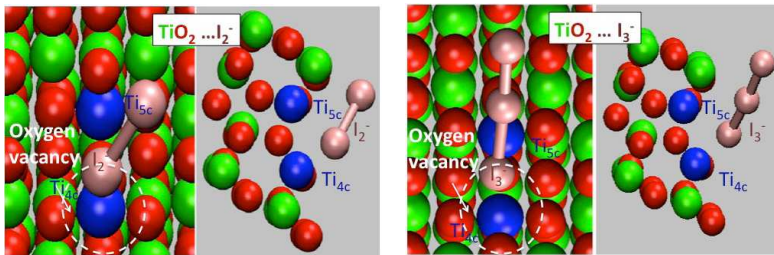


Figura 22: Configurações do $I_2^{\bullet-}$ (esquerda) e I_3^- (direita) adsorvidos na vacância de O_{2c}^{2-} na interface de TiO_2/ACN . Os íons Ti_{4c} e Ti_{5c} no defeito estão demonstrados na cor azul, enquanto os outros titânios em verde e o oxigênio em vermelho. Por motivos de clareza, as moléculas de ACN não estão demonstradas.

Uma possível explicação seria a mudança do caráter polar, presente na solução de ACN, nos estados \mathcal{B} , para os estados adsorvidos \mathcal{A} na camada de Stern da nanopartícula. As espécies carregadas $I_2^{\bullet-}$, I^- e I_3^- interagem mais fortemente com as moléculas de solvente via interações do tipo íon–dipolo, comparando-se com as moléculas de I_2 . Portanto, espera-se que a energia necessária para a dessolvatação das espécies carregadas na solução seja maior que a espécie neutra I_2 . O fato do I_2 ser neutro gera uma menor interação coulômbica soluto-solvente e, conseqüentemente, barreiras menores de energia livre. Esse fato também pode ser confirmado pela altura relativa das barreiras de energia potencial quando compara-se $I_2^{\bullet-}$, I^- e I_3^- , em que a carga mais localizada, em I^- , leva a uma maior interação soluto-solvente e, conseqüentemente, uma maior barreira de potencial.

A facilidade com que o eletrólito adsorve-se na superfície do TiO_2 pode auxiliar na investigação sobre o principal responsável pela recombinação eletrônica. Utilizando os valores das constantes de taxas de reação calculados, pode-se estimar a razão entre as taxas de adsorção do anion triiodeto e o I_2 . Sabendo que, a constante de equilíbrio K para a reação $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$,

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2] \cdot [I^-]}, \quad (4.10)$$

tem o valor de $\approx 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ em acetonitrila, podemos estimar a razão entre as taxas de reação para a adsorção à superfície de TiO_2 do I_2 e I_3^- . Isolando a

concentração de $[I_2]$ na equação acima, temos

$$[I_2] = \frac{[I_3^-]}{K \cdot [I^-]}. \quad (4.11)$$

Em células solares de Grätzel funcionais, a concentração de I_3^- é muito superior à concentração de I^- , e pode-se realizar a aproximação

$$[I_2] \approx \frac{[I_3^-]}{K}. \quad (4.12)$$

Assim, pode-se estimar a razão entre as taxas de adsorção do I_2 e I_3^- à superfície de TiO_2 ,

$$\frac{k_r(I_2) \cdot [I_2]}{k_r(I_3^-) \cdot [I_3^-]} \approx \frac{k_r(I_2) \cdot [I_3^-] \cdot 10^{-7}}{k_r(I_3^-) \cdot [I_3^-]} \quad (4.13)$$

$$\approx \frac{1,4 \cdot 10^8 \cdot 10^{-7} s^{-1}}{4 \cdot 10^{-2} s^{-1}} \simeq 3 \cdot 10^2. \quad (4.14)$$

Em células solares funcionais, a concentração de I_2 é muito menor que a de I_3^- . Green e colaboradores (GREEN et al., 2005) estimaram que a taxa de reação de recombinação eletrônica dos elétrons foto-injetados do TiO_2 com o I_2 é de duas ordens de magnitude maior que a mesma reação com I_3^- . A taxa de recombinação eletrônica é influenciada pela difusão do eletrólito até a superfície de TiO_2 , porém existem vários outros fatores envolvidos, como por exemplo o mecanismo de recombinação eletrônica e a presença de aditivos e contra-íons na interface.

4.5 PASSIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE TiO_2

Piridina (Py) e seus derivados, como a 4-terc-butilpiridina (4TBP), são frequentemente utilizados como aditivos para aumentar a eficiência das células solares de Grätzel (DÜRR; YASUDA; NELLES, 2006). Estudos em células solares de corantes envolvendo a presença de piridina ou seus derivados demonstram que as moléculas desses aditivos adsorvem na superfície das nanopartículas de TiO_2 e as isolam do eletrólito, diminuindo a corrente escura. A presença de aditivos também causa um desvio da banda de condução do dióxido de titânio para energias menores, de aproximadamente 0,2 eV (HARA et al., 2004; DÜRR; YASUDA; NELLES, 2006; YU et al., 2010; SHI et al., 2005). Nas amostras de TiO_2 reduzidas os compostos baseados em piridina ligam-se preferencialmente aos locais em que ocorre a ausência de

oxigênio O_{2c} na superfície, coordenando-se aos átomos de Ti_{5c} (YU et al., 2010). Modelos de sistemas contendo somente uma molécula de piridina sobre um *cluster* de TiO_2 em vácuo já foram estudados por meio da otimização da geometria, ao nível *ab initio* (KUSAMA; ORITA; SUGIHARA, 2008). Estes estudos encontraram uma energia de adsorção de $28,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a piridina na superfície do TiO_2 -anatase e uma distância de equilíbrio $Ti-N$ de $2,34 \text{ \AA}$.

Com o objetivo de verificar o efeito da piridina nas interfaces TiO_2/ACN realizou-se simulações de dinâmica molecular de interfaces $TiO_2/Pyr/ACN$. Nas simulações de dinâmica molecular realizadas a estrutura interna da molécula de piridina é descrita pelo campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995). A estrutura do TiO_2 utilizada foi a mesma da seção (4.2), a qual foi mantida fixa durante a simulação. Para descrever a interação TiO_2 -piridina parâmetros de Lennard-Jones foram derivados para a interação entre o átomo de nitrogênio da piridina e o Ti_{5c} da superfície do TiO_2 -anatase. Ambos são os principais responsáveis pela adsorção da Py sobre a anatase, juntamente com o potencial coulombiano devido aos átomos de O_{2c} da superfície. Os parâmetros LJ foram obtidos ajustando-se a curva de energia total de adsorção, como função da distância entre o N da piridina e Ti_{5c} . Essa curva de referência foi gerada pela aproximação DFT-GGA com o pacote VASP (KRESSE, 2004), levando-se em conta uma molécula de piridina e um *cluster* $[TiO_2]_{64}$, e a ela ajustou-se uma curva gerada pelo método de mecânica molecular utilizando o pacote GROMACS (HESS et al., 2008). Ambas curvas podem ser vistas na figura 23. Os parâmetros obtidos foram $\sigma_{Ti-N} = 1,175 \text{ \AA}$ e $\epsilon_{Ti-N} = 4,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

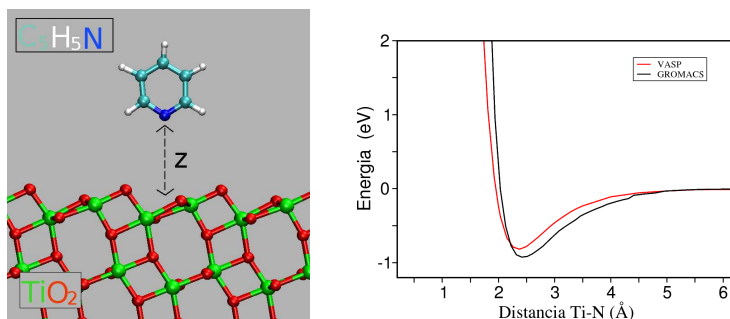


Figura 23: Modelo utilizado para a obtenção de curvas de adsorção (*direita*) e as curvas de adsorção para o sistema TiO_2 -piridina obtidas por métodos de primeiros princípios (vermelho) e mecânica molecular (preto) (*esquerda*).

Diferentes coberturas de piridina na superfície (101) da anatase foram

simuladas, inicialmente para uma interface em vácuo. O processo de simulação consistiu em aumentar a temperatura do sistema TiO_2 -piridina de 10 K a 298 K no ensemble NVT, por um intervalo de 50 ps, seguido de uma simulação a $T=298$ K por 2 ns para a termalização do sistema. As simulações revelaram a existência de dois mínimos locais para a orientação das moléculas de piridina na superfície (101) da anatase. Após a termalização, as moléculas de piridina assumem uma orientação longitudinal, ou seja, com o plano da molécula paralelo à direção $[\bar{1}01]$ do cristal, ou uma orientação oblíqua. A figura 24 mostra uma configuração típica para uma superfície coberta com 12 moléculas, o que corresponde a uma solução de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Py, concentração típica de piridina encontrada nos dispositivos CSSCs. Na configuração inicial todas as moléculas estavam alinhadas ao longo da direção $[\bar{1}01]$.

Em nossos cálculos, a distância média $\text{Ti}_{5c}-\text{N}$ é de 2,42 Å e 2,30 Å para a orientação alinhada e oblíqua, respectivamente. Ambos valores estão em bom acordo com os cálculos de Kusama e colaboradores (KUSAMA; ORITA; SUGIHARA, 2008), porém sua otimização via primeiros princípios a zero K gerou somente a configuração alinhada.

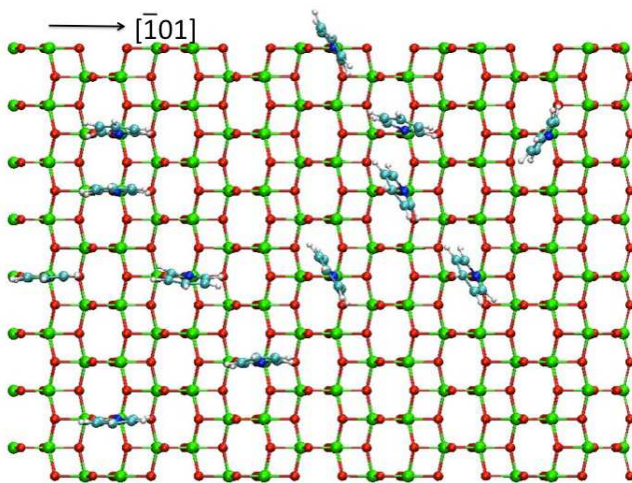


Figura 24: Típica estrutura da superfície (101) da anatase recoberta por 12 moléculas de Pyr, representando uma concentração de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Simulações de dinâmica molecular para a superfície de TiO_2 completamente saturada com moléculas de piridina também foram realizadas (figura 25) utilizando o mesmo procedimento das simulações com a superfície par-

cialmente recoberta. Igualmente ao caso anterior, a configuração inicial das moléculas de Pyr era a de todas as moléculas alinhadas ao longo da direção $[\bar{1}01]$ do cristal. No entanto, após aproximadamente 40 ps todas as moléculas de piridina assumiram a orientação oblíqua, formando um padrão do tipo *herring-bone* (figura 25), mantendo-se nesta configuração durante o resto da simulação de 2 ns. De acordo com os resultados observados, o acoplamento *herring-bone* é a configuração mais estável em altas concentrações de aditivo nas condições simuladas.

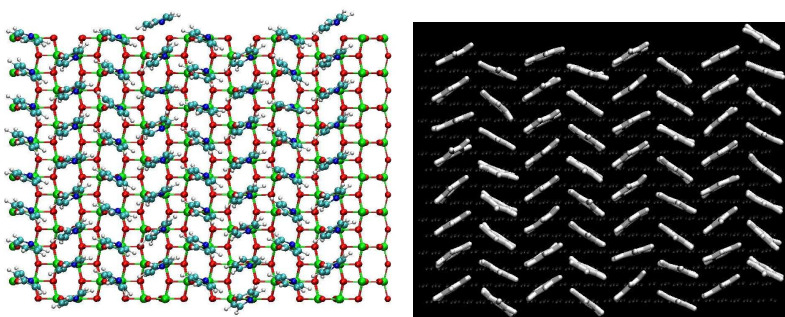


Figura 25: Típica estrutura da superfície (101) da anatase saturada por moléculas de piridina (*esquerda*) e a configuração típica de *herring-bone* mais estável (*direita*).

Para investigar o sinergismo entre a presença de solvente e aditivos na interface, realizou-se simulações de dinâmica molecular da superfície de TiO_2 -anatase saturada com piridina e solvatada por acetonitrila, num cubo contendo 468 moléculas de ACN. Uma imagem típica do sistema está apresentada na figura 26(a). As interações não-ligantes entre a acetonitrila e a piridina foram descritas pelo campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995). Como observado anteriormente, todas as moléculas de piridina começaram a simulação alinhadas com a direção $[\bar{1}01]$ do cristal, entretando, após algumas dezenas de picosegundos, elas mudam sua orientação e assumem a configuração *herring-bone*, assim permanecendo durante o resto da simulação.

A função de densidade linear do solvente acetonitrila foi calculada e os resultados estão apresentados na figura 26(b). A presença de uma camada de piridina na interface isola completamente a superfície de TiO_2 -anatase do contato com as moléculas de ACN, como pode ser visto na figura 26(a). Também é importante notar que, neste caso, as moléculas de ACN ficam orientadas paralelamente à superfície do TiO_2 . Esse resultado é diferente daquele observado para a interface TiO_2/ACN sem aditivos (figuras 14(a) e 14(b)), em que a acetonitrila assume um arranjo ordenado até a segunda

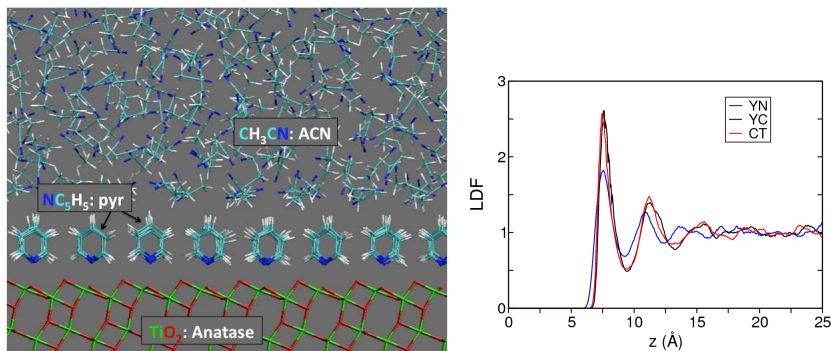


Figura 26: Uma imagem do sistema $\text{TiO}_2/\text{Pyr}/\text{ACN}$ (*esquerda*) e a função de distribuição radial para o solvente ACN na interface (*direita*).

camada de solvente, em que a primeira camada de ACN fica quase completamente polarizada, apontando diretamente para o Ti_{5c} na superfície do TiO_2 , e a segunda camada antiparalela à primeira. Portanto, a presença de piridina modifica a estrutura do solvente em torno da superfície de TiO_2 .

A adsorção de moléculas de piridina cria uma camada de isolamento de aproximadamente 7 Å sobre a superfície das nanopartículas, que não é removida pela acetonitrila à temperatura ambiente. O resultado da simulação concorda com as conclusões experimentais (FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004; BOSCHLOO; HAGFELDT, 2009; HARA et al., 2004; HAQUE et al., 2000; DÜRR; YASUDA; NELLES, 2006; NAZEERUDDIN et al., 1993) que os aditivos baseados em piridina mantém as espécies redox solvatadas longe da superfície do TiO_2 , reduzindo a recombinação com o eletrólito e, consequentemente, aumentando a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.

4.6 ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS INTERFACES CONTENDO TiO_2 -ELETRÓLITO

O estudo das propriedades eletrônicas das interfaces TiO_2 /eletrólito foi realizado via teoria de Hückel estendida. Os eletrólitos mais presentes nas células solares de corantes convencionais, como o I_2 , I_3^- e o $\text{I}_2^{\bullet-}$, são os principais responsáveis pela diminuição da eficiência da célula, devido sua recombinação interfacial com os elétrons foto-injetados da banda de condução do TiO_2 . Apesar do reconhecimento da recombinação eletrônica, há poucas informações sobre os processos moleculares envolvidos nesta reação. Estudos teóricos podem auxiliar na compreensão destes processos. A utilização

de métodos quânticos se faz necessária, já que o processo de recombinação eletrônica envolve a determinação de propriedades eletrônicas, tais como níveis de energia e orbitais moleculares envolvidos. Porém, os métodos mais utilizados atualmente, como a teoria do funcional da densidade e o Hartree-Fock, são intratáveis para este sistema, visto que a quantidade de átomos presentes é bastante elevada (≈ 3000), tornando o custo computacional bastante elevado.

Alguns estudos já reportaram o papel das espécies redox em células solares de corantes convencionais. Em células de corantes funcionais $[I_2] \ll [I_3^-]$, devido à forte constante de equilíbrio favorável $K \approx 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ da reação $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ em acetonitrila. Sob condições normais, a recombinação de fotoportadores com I_3^- é dominante devido a sua maior concentração em solução. Também tem sido proposto que o anion triiodeto pode complexar com moléculas de acetonitrila e gerar armadilhas de elétrons (BOSCHLOO; HAGFELDT, 2009). Contudo, o tempo característico de tal mecanismo de recombinação excede a escala de tempo dos microssegundos, que é o tempo característico para a migração de portadores de carga através do filme fino de TiO_2 (FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004), permitindo que a maioria dos elétrons seja coletada no contra-eletrodo. Portanto, a eficiência de coleta de carga, H , em células de corantes funcionais é alta sob irradiância solar normal (HAGFELDT; GRÄTZEL, 2000). Defeitos na superfície do TiO_2 nanocristalino e a presença de cátions na camada de Helmholtz da nanopartícula aumentam a taxa de recombinação consideravelmente (PELET; MOSER; GRÄTZEL, 2000; HAQUE et al., 2000; KAMBE et al., 2002). Em líquidos iônicos viscosos, em que uma alta concentração de iodeto é necessária, a corrente escura pode degradar seriamente a eficiência da célula (PAULSSON et al., 2006; FRANK; KOPIDAKIS; LAGEMAAT, 2004), indicando um aumento da taxa de recombinação com a concentração de I_3^- .

O radical instável $I_2^{\bullet-}$ é produzido pela reação de regeneração do corante. Esta espécie instável pode decair pela reação de dismutação $2 I_2^{\bullet-} \rightarrow I^- + I_3^-$ ou reagir com os portadores foto-injetados através da reação total $I_2^{\bullet-} + e_{CB}^- \rightarrow 2 I^-$. Experimentos conduzidos por Bauer e colaboradores (BAUER et al., 2002) reportaram a existência de dois regimes de operação nas células de Grätzel, os quais estão associados ao número de portadores médio injetado por partícula (N_e). Sob iluminação normal $N_e \leq 1$ e $H \approx 1$, implicando que a maioria dos fotoportadores são coletados pelo eletrodo e o decaimento do $I_2^{\bullet-}$ ocorre favoravelmente pela reação de dismutação. Sob intensa irradiação de luz, $N_e > 1$; logo, a taxa de recombinação torna-se bastante alta e a IPCE cai substancialmente, indicando que a corrente escura domina sobre a coleta de portadores de carga no eletrodo. O efeito pode estar relacionado ao armadilhamento de elétrons por defeitos nas nanopartículas de TiO_2 , entretando com

interpretações conflitantes.

Green e colaboradores (GREEN et al., 2005) reportaram evidências de que a cinética de recombinação de fotoportadores com I_2 é duas ordens de magnitude mais rápida que a mesma reação de recombinação com I_3^- . Os autores suportam o mecanismo proposto por Liu e colaboradores (LIU et al., 1998), em que a reação total $I_2 + 2 e_{CB}^- \rightarrow 2 I^-$ ocorre em duas etapas: (i) $I_2 + e_{CB}^- \rightarrow I_{ads} + I^-$ seguida por (ii) $I_{ads} + e_{CB}^- \rightarrow I^-$, análogo à redução do iodo no contra-eletrodo de paládio (BAY et al., 2006).

Apesar dos estudos envolvendo alguns processos moleculares envolvendo as espécies redox, ainda não foi realizado um estudo teórico das propriedades eletrônicas destas espécies na superfície de TiO_2 , levando em consideração a presença de solvente nas células solares de corantes. Assim, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com base na teoria de Hückel estendida, utilizando orbitais do tipo Slater (equação 3.52) para a parte radial dos orbitais atômicos. A base utilizada incluiu os orbitais $3d$, $4s$ e $4p$ para os íons Ti^{4+} e Ti^{3+} , os orbitais $5s$ e $5p$ para os orbitais do átomo de I, os orbitais $2s$ e $2p$ para os íons O^{2-} e os orbitais $1s$ para os átomos de H. Definindo-se os orbitais atômicos $\{|\varphi_i\rangle\}$, os elementos da matriz de recobrimento e Hamiltoniano não-diagonais foram calculados, respectivamente, como $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ e $H_{ij}^0 = \kappa S_{ij} (H_{ii}^0 + H_{jj}^0) / 2$. Utilizou-se a fórmula de Wolfsberg-Helmholz, $\kappa = k + \Delta^2 + \Delta^4(1 - k)$, em que k é o parâmetro empírico original de Wolfsberg-Helmholz e $\Delta = (H_{ii}^0 - H_{jj}^0) / (H_{ii}^0 + H_{jj}^0)$.

Devido sua natureza semi-empírica, o uso de uma correta parametrização é essencial para a aplicação da teoria de Hückel estendida. Por exemplo, um problema de utilizar-se a tabela com a parametrização original de Alvarez (ALVAREZ, 1993) é que ocasionalmente os orbitais moleculares gerados estão na ordem trocada ou valores calculados não apresentam significado físico para as energias de transição e momentos de dipolo. Portanto, utilizou-se uma nova série de parâmetros para cada constituinte da interface, determinando-se os novos parâmetros por um procedimento de otimização baseado no algoritmo genético (HOFF, 2011). Os parâmetros variados foram aqueles que caracterizam a parte radial (ζ) dos orbitais STOs, equação (3.52), e o parâmetro de Wolfsberg-Helmholz, k . O critério utilizado para a nova parametrização baseou-se nas energias de transição entre os orbitais de fronteira, na análise da população de Mülliken, no momento de dipolo e na simetria dos orbitais moleculares. Os dados utilizados como referência foram obtidos a partir de resultados experimentais e de cálculos de primeiros princípios realizados com o pacote Gaussian (FRISCH et al., 2003).

Interações de longo alcance também foram levadas em consideração, pois a acetonitrila é um solvente polar. O momento de dipolo de uma única

molécula de ACN em vácuo é de aproximadamente 3,9 D. Na fase líquida, a polarização induzida pelas moléculas vizinhas faz com que o momento de dipolo atinja um valor de aproximadamente 4,6 D. Além disso, os campos de dipolo produzidos pelas moléculas de ACN mudam os níveis de energia do par redox como também a energia dos estados de superfície do TiO_2 , os quais estão predominantemente localizados no limite das bandas de condução e valência. Ao invés de utilizar um modelo contínuo para o solvente, que não é uma boa aproximação para a interface, aplicou-se um método atomístico. O potencial $\Phi(\vec{r})$ produzido pelas moléculas polares é

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_k \frac{\langle \vec{\mu}_k \rangle \cdot (\vec{r} - \vec{R}_k)}{|\vec{r} - \vec{R}_k|^3}, \quad (4.15)$$

onde \vec{R}_k é o baricentro da carga nuclear na molécula de solvente designada por k e

$$\langle \vec{\mu}_k \rangle = - \sum_{i \in k}^{oc} \langle \phi_i | e \vec{r}_k | \phi_i \rangle, \quad (4.16)$$

é seu momento de dipolo elétrico, com $\vec{r}_k = \vec{r} - \vec{R}_k$. O elemento de matriz do potencial de dipolo (4.15), entre dois orbitais do tipo Slater pode ser escrito aproximadamente como

$$\Phi_{ij} = \int \phi_i(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} \simeq S_{ij} \Phi \left(\frac{\vec{R}_i + \vec{R}_j}{2} \right), \quad (4.17)$$

onde S_{ij} é o elemento de matriz de recobrimento e \vec{R}_i a posição do átomo i . Sendo assim, o Hamiltoniano que incorpora os efeitos dielétricos do solvente é reescrito como

$$H_{ij} = H_{ij}^0 - e \Phi_{ij}, \quad (4.18)$$

em que H_{ij}^0 são os elementos de matriz do Hamiltoniano EH não-perturbado pelo solvente. A polarização induzida calculada para as moléculas de solvente foi de $\Delta\mu \approx 0,8$ D (HOFF, 2011), em bom acordo com os dados experimentais. O desvio de energia calculado devido ao solvente para os orbitais moleculares da molécula de I_2 é de 0,7 eV de acordo com esta aproximação.

A redução do TiO_2 , promovida pela ausência de oxigênio, produz íons Ti^{3+} na superfície e nas camadas adjacentes da nanopartícula (CHENG; SEL-LONI, 2009). Tais defeitos do tipo-n dão origem a um excesso de elétrons ocupando os orbitais $3d$ dos átomos de Ti vizinhos ao defeito. Acredita-se que os estados de defeito produzem estados de spin desemparelhados, localizados cerca de 1 eV abaixo da banda de condução. Evidências experimentais de tais

estados de defeito no TiO_2 incluem o aparecimento de uma banda de absorção no visível (KHOMENKO et al., 1998; YU et al., 2010) e sinais de EPR (ressonância paramagnética de elétron) de elétrons desemparelhados (ZHOU et al., 2009). Já foi demonstrado que métodos tradicionais do tipo planos DFT-GGA são inadequados para descrever tais estados localizados, pois o método DFT tem a tendência de deslocalizar os estados de elétrons desemparelhados para reduzir a auto-interação. O problema pode ser parcialmente resolvido com o uso de abordagens DFT+U ou métodos de funcional híbridos (por exemplo o funcional B3LYP, em que o termo de troca de Hartree-Fock é misturado com o termo de troca do DFT) (VALENTIN; PACCHIONI; SEL-LONI, 2006; MORGAN; WATSON, 2010; YANG et al., 2010; FINAZZI et al., 2008). Entretanto, não há nenhum princípio fundamental para determinar os valores do parâmetro U, que pode variar de 2–4 eV neste caso, e nem para determinar a quantidade de mistura a ser usada nos funcionais híbridos, tornando estes dois métodos um tanto empíricos também. Além disso, a natureza dos estados de defeito dependem fortemente do método usado (FINAZZI et al., 2008).

Para o cálculo da estrutura eletrônica do TiO_2 , foram parametrizados somente os orbitais 3d dos íons Ti_{5c} e Ti_{4c} em torno do defeito, deixando os outros orbitais atômicos (4s e 4p) inalterados. Utilizando essa abordagem, estados de defeito surgiram no *gap* do semicondutor, 1–2 eV abaixo da banda de condução, com caráter fortemente localizado nos orbitais 3d dos átomos de Ti reduzidos, vizinhos à vacância de O_{2c} .

As figuras 27 e 29 demonstram a estrutura eletrônica calculada de interfaces TiO_2 /eletrólito/ACN em termos da densidade dos estados eletrônicos, projetada nos orbitais dos fragmentos moleculares constituintes (PDOS). O modelo inclui uma supercélula de um *cluster* de $[\text{TiO}_2]_{384}$ com 12 defeitos de ausência de O_{2c} , 432 moléculas do solvente ACN e as espécies redox I_2 e I_3^- . A análise é focada no efeito do defeito de oxigênio na estrutura eletrônica e as propriedades das espécies redox adsorvidas na superfície de TiO_2 comparando-se com as propriedades eletrônicas correspondentes das espécies dissolvidos em meio ao solvente (isto é, com I_2 ou I_3^- suficientemente longe da superfície de TiO_2).

A espécie $\text{I}_2^{\bullet-}$, por ser um radical, não pôde ser tratada pelo método de Hückel estendido. A presença de um elétron desemparelhado dificulta a descrição pela teoria EH, que não considera o spin. Mesmo métodos de primeiros princípios, como o MP2, foram a princípio utilizados para a descrição dos orbitais moleculares da molécula, porém sem sucesso. Ou seja, tratar corretamente o composto $\text{I}_2^{\bullet-}$ é uma impossibilidade até de métodos mais sofisticados como os pós-HF.

A figura 27 demonstra os estados eletrônicos calculados para a inter-

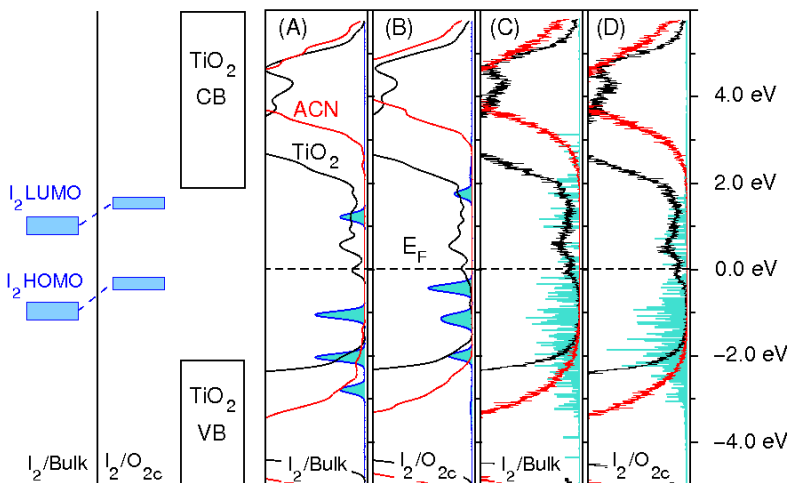


Figura 27: Densidade de estados projetada (PDOS) para a interface contendo $\text{TiO}_2/\text{I}_2/\text{ACN}$, incluindo a projeção nos estados do TiO_2 (preto), ACN (vermelho) e I_2 (azul, $\times 20$). O nível de Fermi é colocado como zero. Painéis (A) e (B) correspondem a duas configurações representativas com o I_2 em meio a ACN (A), ou adsorvido no defeito do TiO_2 (B), com os picos individuais ampliados por uma gaussiana com FWHM = 100 mV. Painéis (C) e (D) são as médias correspondentes das PDOS de um ensemble de configurações amostrados por simulações de dinâmica molecular a $T=298$ K. O lado esquerdo do diagrama demonstra os desvios de energia dos orbitais de fronteira do I_2 .

face $\text{TiO}_2/\text{I}_2/\text{ACN}$. A densidade projetada dos estados eletrônicos nos orbitais do TiO_2 mostram que as bandas de condução e valência do TiO_2 -anatase (linhas pretas, figura 27) estão separadas por um *gap* de aproximadamente 3,5 eV, e os estados do defeito ocupam uma região 1–2 eV abaixo da banda de condução. Dois picos largos descrevem as bandas ligantes e antiligantes da acetonitrila (linhas vermelhas, figura 27), separadas por um *gap* de aproximadamente 8,5 eV. O nível de Fermi (E_F) calculado está localizado no início dos estados localizados de defeito no *gap*. As configurações atômicas foram

obtidas pelas simulações de dinâmica molecular.

Dois tipos de análises foram realizadas: os cálculos regulares de *PDOS* (figura 27, painéis A e B), realizados para uma configuração típica do sistema em estudo, e cálculos designados por $\langle PDOS \rangle$ (figura 27, painéis C e D), que são médias configuracionais realizadas sobre 200 configurações obtidas por dinâmica molecular. Para estudar a interação das espécies iônicas com o solvente, os painéis (A) e (C) da figura 27 descrevem a molécula de I_2 em meio ao solvente e longe da interface. Os cálculos revelam que a degenerescência dos orbitais moleculares do I_2 são bem preservados (painel A), mas a posição dos picos flutua bastante (painel C) devido à interação do soluto com as moléculas de solvente e variações do comprimento de ligação do I_2 .

A interação entre a molécula de I_2 e o defeito do TiO_2 é descrita nos painéis (B) e (D), figura 27. Neste caso, as simulações de dinâmica molecular demonstraram que o I_2 paira fixamente sobre o defeito, entre a superfície de TiO_2 e a primeira camada de solvente (figura 21). Esse fato diminui a flutuação das energias dos orbitais moleculares do I_2 . O lado esquerdo da figura 27 descreve o desvio da energia média dos orbitais moleculares do I_2 relativo aos níveis do TiO_2 . Os estados HOMO e LUMO da molécula de iodo são desviados para energias maiores enquanto a energia do defeito é desviada para valores ligeiramente menores. O fato da superfície de TiO_2 proteger a molécula de I_2 do efeito da solvatação das moléculas de ACN contribui para o grande desvio de energia dos orbitais moleculares de fronteira da molécula. Tipicamente o HOMO move-se até o nível de Fermi da nanopartícula, cruzando-o ocasionalmente devido às flutuações do solvente, enquanto o LUMO encontra-se na mesma faixa de energia da banda de condução do TiO_2 . Tal configuração eletrônica pode gerar uma transferência de carga da nanopartícula para o I_2 molecular por meio do mecanismo de adsorção seguida por dissociação da molécula de I_2 , em que a reação total $I_2 + 2 e_{CB}^- \rightarrow 2 I^-$ ocorre em duas etapas: (i) $I_2 + e_{CB}^- \rightarrow I_{ads} + I^-$ seguida por (ii) $I_{ads} + e_{CB}^- \rightarrow I^-$.

A proximidade em energia entre a banda de condução e o LUMO do I_2 pode ocasionar uma interação entre o I_2 e o dióxido de titânio, diminuindo a densidade eletrônica na ligação I–I e, conseqüentemente, enfraquecendo-a, favorecendo sua dissociação (HOFFMANN, 1987). Esta interação entre o $TiO_2 \cdots I_2$ pode se realizar pela combinação entre os orbitais *d*, oriundos da banda de condução do TiO_2 , e o LUMO do I_2 . Nossos cálculos, portanto, sugerem que a transferência de carga ocorre segundo o mecanismo dissociativo de duas etapas proposto por Liu e colaboradores (LIU et al., 1998) e também observado por Green e colaboradores (GREEN et al., 2005). Uma representação deste processo sugerido de injeção eletrônica está mostrado na

figura 28.

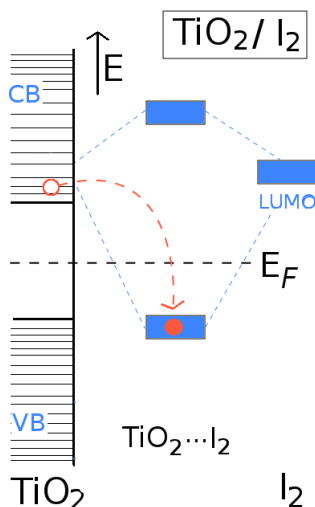


Figura 28: Diagrama da interface $\text{TiO}_2/\text{I}_2/\text{ACN}$, demonstrando o processo proposto de injeção eletrônica da banda de condução do TiO_2 para um orbital formado entre a combinação do TiO_2 e I_2 .

A figura 29 descreve a densidade de estados eletrônicos para o anion triiodeto na vizinhança da interface. Por motivos de clareza, a curva de PDOS para o solvente não está presente na figura 29. O painel (A) mostra os orbitais de fronteira da molécula de I_3^- quando ela está em meio ao solvente e longe da interface, para uma configuração típica obtida por simulações de dinâmica molecular, e o painel (C) da figura 29 mostra a média configuracional. A alta mobilidade do anion triiodeto é refletida pela larga distribuição dos picos da $\langle \text{PDOS} \rangle$ do I_3^- . As mudanças de comprimento nas duas ligações I–I, como também variações no ângulo de ligação I–I–I também contribuem para a alta dispersão dos picos no painel (C).

Uma vez que o I_3^- atravessa a barreira de solvatação da ACN e liga-se ao defeito, o triiodeto permanece fixo sobre o defeito, ainda mais que a molécula de I_2 . Isso é refletido no pico relativamente estreito da $\langle \text{PDOS} \rangle$, demonstrado na figura 29, painel D. A mudança de energia do íon I_3^- , ao cruzar a camada de solvatação da nanopartícula de TiO_2 sobre o defeito da vacância de O_{2c} , é qualitativamente descrito pelo diagrama de energia no lado esquerdo da figura 29. Assim como o I_2 , os orbitais do anion são desviados para energias maiores quando estão próximos à interface. Porém, neste

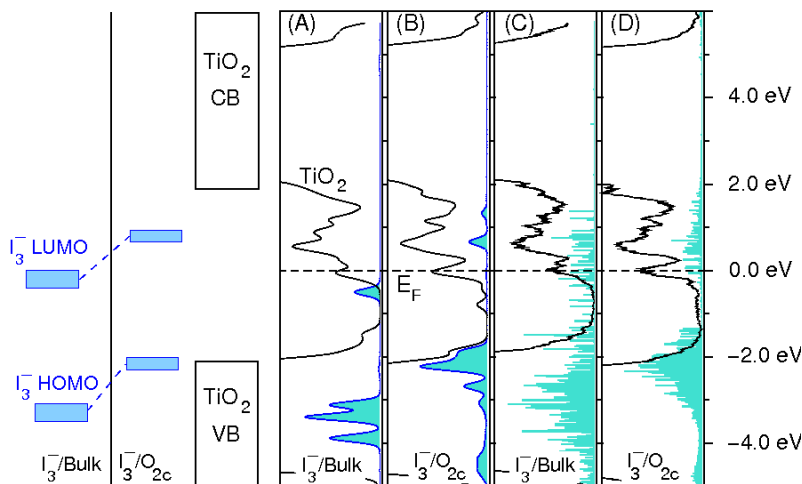


Figura 29: Densidade de estados projetada (PDOS) para a interface contendo $\text{TiO}_2/\text{I}_3^-/\text{ACN}$, incluindo a projeção nos estados do TiO_2 (preto) e I_3^- (azul, $\times 5$). O nível de Fermi é colocado como zero. Painéis (A) e (B) correspondem a duas configurações representativas com o I_3^- em meio a ACN (A), ou adsorvido no defeito do TiO_2 (B), com os picos individuais ampliados por uma gaussiana com $\text{FWHM} = 100$ mV. Painéis (C) e (D) são as médias correspondentes das PDOS de um ensemble de configurações amostrados por simulações de dinâmica molecular a $T=298$ K. O lado esquerdo do diagrama demonstra os desvios de energia dos orbitais de fronteira do I_3^- .

caso, o HOMO do anion está localizado em nível com a banda de valência do TiO_2 , enquanto o LUMO está localizado próximo ao nível de Fermi da nanopartícula. Portanto, a recominação de elétrons foto-excitados com o I_3^- deve ocorrer pela transferência de foto-elétrons para o LUMO do triiodeto, durante a aproximação do anion até a superfície ao atravessar a barreira de energia livre. Um esquema representando este possível processo de recominação interfacial está demonstrado na figura 30.

Através dos cálculos eletrônicos baseados na teoria de Hückel estendida, pode-se sugerir que a aproximação do I_2 à superfície das nanopartículas

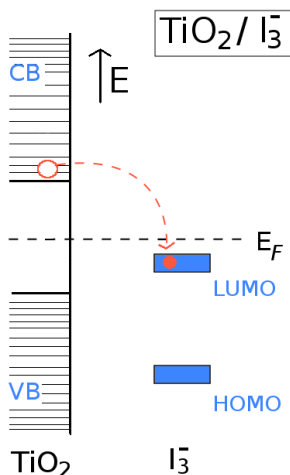
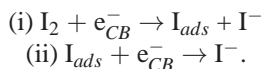


Figura 30: Diagrama da interface $\text{TiO}_2/\text{I}_3^-/\text{ACN}$, demonstrando o processo sugerido de injeção eletrônica da banda de condução do TiO_2 para o LUMO do I_3^- .

de TiO_2 favorece uma interação entre o LUMO e a banda de condução do semiconductor, podendo formar uma ligação química e favorecendo a dissociação proposta na literatura. No caso do I_3^- , o processo de injeção eletrônica pode ser realizado pela transferência de carga dos estados localizados do defeito para o LUMO do anion.

A partir de cálculos teóricos, pode-se distinguir dois distintos mecanismos de reação para a recombinação eletrônica, para o TiO_2/I_2 e $\text{TiO}_2/\text{I}_3^-$. Sugerimos também que o mecanismo de recombinação para o I_2 seja por um mecanismo de duas etapas já descrito na literatura,



Através da teoria de Hückel estendida obtivemos resultados relevantes sobre o processo de transferência de carga, que pode colaborar com o desenvolvimento de células solares de corantes mais eficientes.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Um estudo compreensivo de interfaces TiO_2 /eletrólitos foi realizado. A investigação das propriedades estruturais revelaram que a superfície das nanopartículas de TiO_2 estão solvatadas por uma camada bem organizada de moléculas de acetonitrila. Na primeira camada de solvatação, os átomos de nitrogênio da ACN tendem a orientar-se na direção dos átomos Ti_{5c} da superfície de TiO_2 , seguida pela segunda camada de ACN, menos orientada. Esse resultado, que foi o ponto de partida de nosso estudo, concorda com resultados anteriores da literatura (SCHIFFMANN; HUTTER, 2008). Em locais de defeito, produzidos pela vacância de átomos de oxigênio bicoordenado (O_{2c}), a interação Ti_{5c} -N torna-se ainda mais pronunciada, pelo fato do solvente penetrar na cavidade produzida pelo defeito e se aproximar dos átomos Ti_{5c} , o que não ocorre em defeitos do tipo O_{3c} .

Cálculos de energia livre de Helmholtz para as espécies redox em função da distância em relação ao sítio de defeito na superfície da nanopartícula demonstraram a existência de uma barreira de energia livre de cerca de 15–20 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para as espécies aniônicas e um mínimo de energia livre no local do defeito, entre a superfície de TiO_2 e a primeira camada de solvatação. Esse mínimo representa um ponto estável para o íon. A taxa de adsorção $k(\text{I}_3^-) \approx 4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ foi estimada a partir do potencial de energia livre. Através do estudo das espécies I_3^- , I_2 e I^- pôde-se concluir que presença da barreira de energia para a aproximação das espécies iônicas para a interface deve-se, principalmente, ao processo de dessolvatação das espécies iodadas no meio da solução. Quanto maior a concentração de carga $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{I}^-$, maior a energia de dessolvatação. A pequena barreira de dessolvatação do I_2 , uma espécie neutra, corroborou os resultados para as espécies carregadas, demonstrando que, quanto maior a interação entre as espécies redox e as moléculas de solvente, maior a quantidade de energia necessária para retirá-las em meio à solução em direção à superfície do semicondutor.

A análise da estrutura eletrônica do sistema TiO_2 /eletrólito/ACN demonstrou que os orbitais HOMO e LUMO das espécies redox são desviados para maiores energias ao atravessar a camada de solvatação da nanopartícula pela acetonitrila. Esse efeito sugere a ocorrência de um mecanismo de recombinação distinto para as diferentes espécies redox. Para a molécula de I_2 , o orbital HOMO aproxima-se do nível de Fermi da nanopartícula, ocasionalmente cruzando-o devido às flutuações do solvente. Nesse caso, os resultados corroboram o mecanismo dissociativo de duas etapas (LIU et al., 1998) para a recombinação eletrônica. Por outro lado, a recombinação de foto-elétrons com a espécie I_3^- deve ocorrer via transferência eletrônica da banda de condução

do semicondutor para o LUMO do anion, assim que o mesmo atravessa a barreira de solvatação. A espécie $I_2^{\bullet-}$ não pôde ser estudada devido a dificuldade de tratar o elétron desemparelhado presente no radical. Apesar deste trabalho trazer informações relevantes sobre os mecanismos moleculares que ocorrem na interface TiO_2 /eletrólito, esperamos que nossos cálculos possam, futuramente ser confirmados por outros procedimentos teóricos e por medidas experimentais mais precisas.

O efeito de aditivos orgânicos na sinergia de formação da interface foi investigado introduzindo-se moléculas de piridina no sistema TiO_2 /ACN. As simulações indicam que a piridina liga-se fortemente aos íons Ti_{5c} pentacoordenados da superfície e efetivamente impede a aproximação das moléculas de acetonitrila à superfície. Portanto, o aumento da eficiência das células solares com o uso da piridina e derivados deve-se ao bloqueio da superfície de TiO_2 , impedindo a aproximação de espécies iônicas até a superfície do semicondutor e consequentemente reduzindo a corrente escura.

Apesar da utilização de métodos clássicos para o estudo das interações que ocorrem na interface, os resultados obtidos foram de concordância com outros estudos teóricos de primeiros princípios e principalmente com resultados experimentais acerca dos dispositivos fotovoltaicos. Isso demonstra que a utilização da mecânica molecular e dos métodos para o controle de temperatura, pressão e evolução temporal simularam de maneira correta os dispositivos *reais* utilizados em laboratório. O cálculo das propriedades eletrônicas, realizados com o método de Hückel estendido, também descreveram corretamente e com boa concordância, em relação aos métodos de primeiros princípios e dados experimentais, as características do semicondutor, do solvente, das espécies iodadas e suas interfaces. Os resultados demonstram um grande avanço na descrição dos sistemas estudados, o que revela a importância dos métodos utilizados para o estudo de sistemas grandes, com um número de partículas maior que o tratável computacionalmente por métodos de primeiros princípios como Hartree–Fock e derivados.

A corrente escura causada pela recombinação interfacial é o principal responsável pela diminuição da eficiência das células solares de corantes convencionais. Com esse trabalho, pode-se estimar a taxa de adsorção para as espécies iodadas presentes no eletrólito desses dispositivos, que atuam como aceitadoras de elétrons na interface. Com os dados obtidos neste estudo, pode-se auxiliar o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes.

Embora este trabalho tenha envolvido vários processos moleculares ocorrentes na interface TiO_2 /eletrólito (Dinâmica da interface TiO_2 /ACN, $TiO_2(O_{2c})$ /ACN, $TiO_2(O_{3c})$ /ACN, presença de espécies iodadas na superfície defeituosa de TiO_2 e a presença de piridina na interface TiO_2 /ACN) outros

mecanismos ainda necessitam de estudo teórico mais aprofundado. Podemos citar, como exemplo, a regeneração do corante, que mesmo nos casos mais investigados, como os corantes N3 e o *black dye*, ainda não há consenso sobre os mecanismos moleculares da reação. A difusão dos elétrons foto-injetados no semicondutor, a presença de espécies catiônicas na interface, além da presença de água como contaminante, seriam possíveis temas a serem estudados após a descrição das interfaces, apresentada nesta dissertação.

O tratamento teórico de outros sistemas moleculares utilizados em dispositivos fotovoltaicos, tais como corantes orgânicos ou poliméricos, células solares no estado sólido e líquidos iônicos constituem temas de estudo relevantes. A utilização da acetonitrila e outros solventes orgânicos nas células solares de corantes constitui um grande desafio para a sua aplicação tecnológica. A alta pressão de vapor destes solventes torna a encapsulação da célula solar difícil e também ajuda a degradar a célula. Líquidos iônicos, com características desejáveis tais como alta estabilidade eletroquímica e térmica, juntamente com uma condutividade elevada, possuem aplicações promissoras em células de Grätzel. O uso de células no estado sólido também têm sido intensamente pesquisadas, devido a mesma dificuldade oriunda do uso de solventes orgânicos. Polímeros de gel condutores também têm sido utilizados para substituir a solução eletrolítica, com resultados promissores no sentido de diminuir a degradação dos dispositivos fotovoltaicos.

O estudo futuro de novos dispositivos tecnológicos visando o aumento da eficiência de células solares de corantes é de suma importância, tanto para colaborar com a compreensão do funcionamento destes dispositivos como também para uma comparação geral dos processos vitais para o melhoramento da eficiência do processo de conversão de energia solar em eletricidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUABARA, S.; REGO, L.; BATISTA, V. Influence of thermal fluctuations on interfacial electron transfer in functionalized TiO₂ semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 127, n. 51, p. 18234–18242, 2005.

ALLEN, M.; TILDESLEY, D. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Clarendon Press, 1989. ISBN 0198556454.

ALVAREZ, S. Tables of parameters for extended Hückel calculations. *Universitat de Barcelona*, 1993.

AN, X.; MAANSSON, M. Enthalpies of combustion and formation of acetonitrile. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 15, n. 3, p. 287–293, 1983. ISSN 0021-9614.

ARDO, S.; MEYER, G. Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 38, n. 1, p. 115–164, 2009. ISSN 0306-0012.

ARUNACHALAM V. S.; FLEISCHER, E. L. The global energy landscape and materials innovation. *MRS Bulletin*, v. 33, n. 4, p. 264–276, 2008. ISSN 0883-7694.

BAUER, C. et al. Interfacial electron-transfer dynamics in Ru(tcterpy)(NCS)₃-sensitized TiO₂ nanocrystalline solar cells. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 106, n. 49, p. 12693–12704, 2002.

BAY, L. et al. Electrochemical reaction rates in a dye-sensitised solar cell: The iodide/tri-iodide redox system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 90, n. 3, p. 341–351, 2006. ISSN 0927-0248.

BECKE, A. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. ISSN 1094-1622.

BECKE, A. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 1372, 1993.

BECKE, A. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, v. 104, p. 1040, 1996.

BERENDSEN, H. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, p. 3684, 1984.

BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 42, n. 11, p. 1819–1826, 2009. ISSN 0001-4842.

BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of chemical physics*, v. 126, p. 014101, 2007.

CHENG, H.; SELLONI, A. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 9, p. 92101, 2009. ISSN 1550-235X.

CHOI, Y. et al. Systematic probing of an atomic charge set of sialic acid disaccharides for the rational molecular modeling of avian influenza virus based on molecular dynamics simulations. *Carbohydrate research*, Elsevier, v. 344, n. 4, p. 541–544, 2009. ISSN 0008-6215.

ČÍŽEK, J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *The Journal of Chemical Physics*, v. 45, p. 4256, 1966.

CLIFFORD, J. et al. Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: Evidence for the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate. *J. Phys. Chem. C*, ACS Publications, v. 111, p. 6561–6567, 2007.

CORNELL, W. et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995. ISSN 0002-7863.

CRABTREE, G.; LEWIS, N. Solar energy conversion. *Physics Today*, American Institute of Physics, v. 60, n. 3, p. 37, 2007. ISSN 0031-9228.

CRAMER, C.; BICKELHAUPT, F. *Essentials of computational chemistry*. [S.l.]: Wiley New York, 2002. ISBN 0471485519.

DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh Ewald: an $N \log(N)$ method for computing Ewald sums. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 10089–10092, 1993.

DUNCAN, W.; CRAIG, C.; PREZHDO, O. Time-domain ab initio study of charge relaxation and recombination in dye-sensitized TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 129, n. 27, p. 8528–8543, 2007.

DUNCAN, W.; PREZHDO, O. Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized TiO₂. *Physical Chemistry*, v. 58, n. 1, p. 143, 2007.

DÜRR, M.; YASUDA, A.; NELLES, G. On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-tert-butyl pyridine as additive to the electrolyte. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 061110, 2006.

ERNSTORFER, R. et al. Role of Molecular Anchor Groups in Molecule-to-Semiconductor Electron Transfer. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 110, n. 50, p. 25383–25391, 2006.

EWALD, P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921. ISSN 1521-3889.

FIELD, M. *A practical introduction to the simulation of molecular systems*. [S.l.]: Cambridge Univ Pr, 2007. ISBN 0521852528.

FINAZZI, E. et al. Excess electron states in reduced bulk anatase TiO₂: Comparison of standard GGA, GGA+U, and hybrid DFT calculations. *The Journal of chemical physics*, v. 129, p. 154113, 2008.

FORESMAN, J.; FRISCH, Æ.; GAUSSIAN, I. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. [S.l.]: Gaussian Pittsburgh, PA, 1996. ISBN 0963676938.

FRANK, A.; KOPIDAKIS, N.; LAGEMAAT, J. van de. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination chemistry reviews*, Elsevier, v. 248, n. 13-14, p. 1165–1179, 2004. ISSN 0010-8545.

FRISCH, M. et al. Gaussian 03, revision B. 03. *Gaussian: Pittsburgh, PA*, 2003.

GARDINER, C. *Handbook of stochastic methods*. [S.l.]: Springer Berlin, 1985. ISBN 0387156070.

GIMARC, B. *Molecular structure and bonding*. [S.l.]: Academic Press New York, 1979. ISBN 0122841506.

GRABULEDA, X.; JAIME, C.; KOLLMAN, P. Molecular dynamics simulation studies of liquid acetonitrile: New six-site model. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 21, n. 10, p. 901–908, 2000. ISSN 1096-987X.

GREEN, A. et al. Transient absorption studies and numerical modeling of iodine photoreduction by nanocrystalline TiO₂ films. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 109, n. 1, p. 142–150, 2005.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 145–153, 2003. ISSN 1389-5567.

GUNDLACH, L.; ERNSTORFER, R.; WILLIG, F. Ultrafast interfacial electron transfer from the excited state of anchored molecules into a semiconductor. *Progress in Surface Science*, Elsevier, v. 82, n. 4-6, p. 355–377, 2007. ISSN 0079-6816.

HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. Molecular photovoltaics. *Acc. Chem. Res.*, ACS Publications, v. 33, n. 5, p. 269–277, 2000.

HAQUE, S. et al. Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 104, n. 3, p. 538–547, 2000.

HARA, K. et al. Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Langmuir*, ACS Publications, v. 20, n. 10, p. 4205–4210, 2004.

HAUCH, A.; GEORG, A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 46, n. 22, p. 3457–3466, 2001. ISSN 0013-4686.

HESS, B. et al. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput*, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 435–447, 2008.

HOCKNEY, R. *Potential calculation and some applications*. [S.l.], 1970.

HOCKNEY, R.; EASTWOOD, J. *Computer simulation using particles*. [S.l.]: Taylor & Francis, 1988. ISBN 0852743920.

HODES, G. *Electrochemistry of nanomaterials*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2001.

HOFF, D. A. *Dissertação de Mestrado*. Dissertação (Física) — Universidade Federal de Santa Catarina, 07 2011.

HOFFMANN, R. How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition in English*, John Wiley & Sons, v. 26, n. 9, p. 846–878, 1987. ISSN 1521-3773.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. APS*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HUANG, S. et al. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 101, n. 14, p. 2576–2582, 1997.

JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. [S.l.]: Wiley New York, 1999.

JOHNSON, G. Plugados no Sol. *National Geographic Brasil*, v. 33, n. 114, p. 76–95, 2009. ISSN 0883-7694.

KAMBE, S. et al. Influence of the Electrolytes on Electron Transport in Mesoporous TiO₂-Electrolyte Systems. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 106, n. 11, p. 2967–2972, 2002.

KANG, J.; HWANG, H. A Bucky shuttle three-terminal switching device: classical molecular dynamics study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 23, n. 1-2, p. 36–44, 2004. ISSN 1386-9477.

KANG, J.; HWANG, H. Schematics and simulations of nanomemory device based on nanopeapods. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 25, n. 5-8, p. 843–847, 2005. ISSN 0928-4931.

KEBEDE, Z.; LINDQUIST, S. Donor-acceptor interaction between non-aqueous solvents and I₂ to generate I₃[−], and its implication in dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 57, n. 3, p. 259–275, 1999. ISSN 0927-0248.

KHOMENKO, V. et al. Electronic absorption by Ti³⁺ ions and electron delocalization in synthetic blue rutile. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer, v. 25, n. 5, p. 338–346, 1998. ISSN 0342-1791.

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. MP Vecchi Optimization by simulated annealing. *Science*, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. APS*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, Elsevier, v. 1, n. 1-6, p. 104–113, 1934. ISSN 0031-8914.

KRASOVSKA, M. et al. Structural dynamics of precursor and product of the RNA enzyme from the hepatitis delta virus as revealed by molecular dynamics simulations. *Journal of molecular biology*, Elsevier, v. 351, n. 4, p. 731–748, 2005. ISSN 0022-2836.

KRESSE, G. VASP, Vienna Ab-initio Package Simulation. *Theoretical Physics Department, Vienna University*, 2004.

KUSAMA, H.; ORITA, H.; SUGIHARA, H. TiO₂ band shift by nitrogen-containing heterocycles in dye-sensitized solar cells: A periodic density functional theory study. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 8, p. 4411–4419, 2008.

LAZZERI, M.; VITTADINI, A.; SELLONI, A. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Physical Review B*, APS, v. 63, n. 15, p. 155409, 2001. ISSN 1550-235X.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. ISSN 1550-235X.

LEVINE, I. *Quantum chemistry*. [S.l.]: Prentice Hall Englewood Cliffs, 2000.

LIU, Y. et al. Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 55, n. 3, p. 267–281, 1998. ISSN 0927-0248.

MIYASHITA, M. et al. Interfacial Electron-Transfer Kinetics in Metal-Free Organic Dye-Sensitized Solar Cells: Combined Effects of Molecular Structure of Dyes and Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 130, n. 52, p. 17874–17881, 2008. ISSN 0002-7863.

MØLLER, C.; PLESSET, M. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, APS, v. 46, n. 7, p. 618–622, 1934. ISSN 0031-899X.

MORGAN, B.; WATSON, G. Intrinsic n-type Defect Formation in TiO₂: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations. *The Journal*

of *Physical Chemistry C*, ACS, v. 114, n. 5, p. 2321–2328, 2010. ISSN 1434-6060.

MÜLLIKEN, R. S. Molecular Orbital Method and Molecular Ionization Potentials. *Physical Review*, APS, v. 74, n. 7, p. 736–738, 1948.

MÜLLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions.* I. *The Journal of Chemical Physics*, v. 23, n. 10, 1955.

NAKADE, S. et al. Role of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cell (1): The Case of Solar Cells Using the I[−]/I₃[−] Redox Couple. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 109, n. 8, p. 3480–3487, 2005.

NASR, C.; KAMAT, P.; HOTCHANDANI, S. Photoelectrochemistry of composite semiconductor thin films. Photosensitization of the SnO₂/TiO₂ coupled system with a ruthenium polypyridyl complex. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 102, n. 49, p. 10047–10056, 1998.

NAZEERUDDIN, M. et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2′-bipyridyl-4,4′-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X=Cl[−], Br[−], I[−], CN[−], and SCN[−]) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 115, n. 14, p. 6382–6390, 1993. ISSN 0002-7863.

NIKITIN, A.; LYUBARTSEV, A. New six-site acetonitrile model for simulations of liquid acetonitrile and its aqueous mixtures. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 28, n. 12, p. 2020–2026, 2007. ISSN 1096-987X.

NUSBAUMER, H. et al. Co(II)(dbbip)₂²⁺ complex rivals tri-iodide/Iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 105, n. 43, p. 10461–10464, 2001.

O'REGAN, B.; DURRANT, J. Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 42, n. 11, p. 1799–1808, 2009. ISSN 0001-4842.

PAULING, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 53, n. 4, p. 1367–1400, 1931.

PAULSSON, H. et al. Electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells with ionic liquid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 586, n. 1, p. 56–61, 2006. ISSN 0022-0728.

PELET, S.; MOSER, J.; GRÄTZEL, M. Cooperative effect of adsorbed cations and iodide on the interception of back electron transfer in the dye sensitization of nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 104, n. 8, p. 1791–1795, 2000.

PERDEW, J. Electronic structure of solids' 91. *Ziesche, P*, p. 11–20.

PERDEW, J. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986. ISSN 1550-235X.

PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 1079-7114.

PERDEW, J. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, 1992.

PERDEW, J. et al. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical Review Letters*, APS, v. 82, n. 12, p. 2544–2547, 1999.

PERDEW, J.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986. ISSN 1550-235X.

PERDEW, J.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981. ISSN 1550-235X.

PHILLIPS, J. et al. Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, v. 26, n. 16, p. 1781–1802, 2005. ISSN 1096-987X.

REGO, L.; BATISTA, V. Quantum dynamics simulations of interfacial electron transfer in sensitized TiO₂ semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 125, n. 26, p. 7989–7997, 2003.

REGO, L. et al. Visible Light Sensitization of TiO₂ Surfaces with Alq₃ Complexes. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 2, p. 1317–1325, 2009. ISSN 1932-7447.

SCHIFFMANN, F.; HUTTER, J. Atomistic simulations of a solid/liquid interface: a combined force field and first principles approach to the structure and dynamics of acetonitrile near an anatase surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, p. 064206, 2008.

SCHLICHTHORL, G. et al. Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by intensity modulated photovoltage spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 101, n. 41, p. 8141–8155, 1997.

SHERRILL, C.; III, H. S. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, v. 34, p. 143–269, 1999. ISSN 0065-3276.

SHI, C. et al. The adsorption of 4-tert-butylpyridine on the nanocrystalline TiO₂ and Raman spectra of dye-sensitized solar cells in situ. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, v. 39, n. 1, p. 99–105, 2005. ISSN 0924-2031.

SLATER, J.; JOHNSON, K. Self-consistent-field X α cluster method for polyatomic molecules and solids. *Physical Review B*, APS, v. 5, n. 3, p. 844–853, 1972. ISSN 1550-235X.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, APS, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1951.

SWOPE, W. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, p. 637, 1982.

TILOCCA, A.; SELLONI, A. Reaction pathway and free energy barrier for defect-induced water dissociation on the (101) surface of TiO₂-anatase. *The Journal of Chemical Physics*, v. 119, p. 7445, 2003.

VALENTIN, C. D.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Electronic Structure of Defect States in Hydroxylated and Reduced Rutile TiO₂(110) Surfaces. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 16, p. 166803, 2006. ISSN 1079-7114.

VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev*, APS, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.

VITTADINI, A. et al. Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces. *Physical Review Letters*, APS, v. 81, n. 14, p. 2954–2957, 1998. ISSN 1079-7114.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

WANG, L.; WILLIG, F.; MAY, V. Theory of ultrafast heterogeneous electron transfer: Contributions of direct charge transfer excitations to the absorbance. *The Journal of chemical physics*, v. 126, p. 134110, 2007.

YANG, K. et al. Density-functional characterization of antiferromagnetism in oxygen-deficient anatase and rutile TiO_2 . *Physical Review B*, American Physical Society, v. 81, n. 3, p. 33202, 2010. ISSN 1550-235X.

YU, S. et al. 4-tert-ButylPyridine Bond Site and Band Bending on $\text{TiO}_2(110)$. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 5, p. 2315–2320, 2010. ISSN 1932-7447.

ZHANG, F.; LYNDEN-BELL, R. Interactions of triiodide cluster ion with solvents. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, Springer, v. 34, n. 1, p. 129–132, 2005. ISSN 1434-6060.

ZHOU, S. et al. Origin of magnetic moments in defective TiO_2 single crystals. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 11, p. 113201, 2009. ISSN 1550-235X.

APÊNDICE A – Parâmetros utilizados nas simulações

A.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS POR MECÂNICA MOLECULAR

A.1.1 Parâmetros U_{NB} para as simulações de mecânica molecular

Os parâmetros para os cálculos de mecânica molecular foram obtidos do campo de força AMBER. Este campo de força utiliza a regra de combinação para a determinação dos parâmetros de pares σ_{ij} e ϵ_{ij} , para a interação de van der Waals,

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j). \quad (\text{A.2})$$

As interações de van der Waals e eletrostáticas para vizinhos 1–4 são escalonadas por 0,50 e 0,83, respectivamente.

Tabela 2: Parâmetros de MM.

| Resíduo | Elemento | Tipo de átomo | σ (Å) | ϵ (kJ·mol) | q (e) |
|-----------------------------|----------|---------------|--------------|---------------------|-----------|
| I ₂ | I | I | 0,51670 | 0,41840 | + - 0,500 |
| I ₃ ⁻ | I | IX | 0,51670 | 0,48140 | -0,485 |
| I ₃ ⁻ | I | IC | 0,61670 | 0,41840 | -0,030 |
| ACN | N | YN | 0,301124 | 0,55689 | -0,5126 |
| ACN | C | YC | 0,354578 | 0,56107 | 0,4917 |
| ACN | C | CT | 0,339967 | 0,45773 | -0,5503 |
| ACN | H | HC | 0,264953 | 0,065689 | 0,1904 |
| TiO ₂ | Ti | Ti | 2,196000 | 0,195814 | 2,5621 |
| TiO ₂ | O | O | -1,098000 | 0,2884267 | 1,4085 |
| PYR | C | CA | 0,355000 | 0,2928800 | 0,0853 |
| PYR | H | HA | 0,242000 | 0,1255200 | 0,0077 |
| PYR | N | NC | 0,325000 | 0,7112800 | -0,678 |

Para algumas interações entre a interface e moléculas utilizou-se valores específicos de σ_{ij} e ϵ_{ij} , especificados na tabela (3).

A.1.1.1 Cargas do defeito nas simulações de mecânica molecular

A carga do átomo O_{2c} ausente (-1.098e) foi dividida entre os dois átomos de titânio vizinhos mais próximos, Ti_{4c} e Ti_{5c}, ambos chamados de TiD. Portanto, a carga utilizada para o TiD foi de +1.647e. As cargas dos

Tabela 3: Parâmetros intermoleculares de MM.

| Tipo de Átomo | σ_{ij} (nm) | ε_{ij} (kJ·mol) |
|---------------|--------------------|-----------------------------|
| HC-O | 0,2905 | 2,57065e-2 |
| HC-Ti | 0,2613 | 8,63578e-3 |
| YC-O | 0,4423 | 1,00290e-2 |
| YC-Ti | 0,2673 | 2,47065e-2 |
| YN-O | 0,4303 | 1,22256e-2 |
| YN-Ti | 0,4131 | 2,93298e-3 |
| CT-O | 0,1681 | 2,44053e-2 |
| CT-Ti | 0,4134 | 3,03884e-2 |
| NC-Ti | 0,1175 | 3,00000e02 |
| I-O | 0,3240 | 3,93296 |
| I-Ti | 0,2160 | 13,1796 |

oxigênios coordenados aos átomos TiD foram mudadas para -0.8235e, para que a carga total dos dois grupos vizinhos [TiO₂] continuassem neutras.

A.1.2 Parâmetros U_{cov} para as simulações de mecânica molecular

Os parâmetros para a descrição de ligações e ângulos por MM estão descritos nas tabelas (4) e (5), respectivamente.

Tabela 4: Parâmetros de ligação de MM.

| Tipo de Átomo | b_0 (nm) | k_b (kJ·mol) |
|---------------|------------|----------------|
| YN-YC | 0,11570 | 502080,0 |
| YC-CT | 0,14580 | 334720,0 |
| CT-HC | 0,10900 | 284512,0 |
| CA-NC | 0,13390 | 404174,4 |
| CA-CA | 0,14000 | 392459,2 |
| CA-HA | 0,10800 | 307105,6 |
| I-I | 0,29000 | 41840,0 |
| I-I | 0,31400 | 41840,0 |

Os parâmetros de ângulos diedrais, utilizados para a descrição da molécula de piridina, estão na tabela (6). O termo X refere-se a qualquer tipo de átomo pertencente ao ângulo diedro em questão.

Tabela 5: Parâmetros angulares de MM.

| Tipo de Átomo | θ_0 (graus) | k_θ (kJ.mol) |
|---------------|--------------------|---------------------|
| YN-YC-CT | 180,0 | 669,44 |
| HC-CT-YC | 110,0 | 292,88 |
| HC-CT-HC | 109,5 | 292,88 |
| CA-CA-CA | 120,0 | 527,184 |
| CA-CA-NC | 124,0 | 585,760 |
| CA-NC-CA | 117,0 | 585,760 |
| CA-CA-HA | 120,0 | 292,880 |
| NC-CA-HA | 116,0 | 292,880 |
| I-I-I | 180,0 | 457,56 |

Tabela 6: Parâmetros para os ângulos diedrais de MM.

| Tipo de Átomo | n | V_1 | V_2 | V_3 |
|---------------|-----|----------|---------|-----------|
| X-CA-NC-X | 3 | 30,33400 | 0,00000 | -30,33400 |
| X-CA-NC-X | 3 | 30,33400 | 0,00000 | -30,33400 |
| X-CA-CA-X | 3 | 30,33400 | 0,00000 | -30,33400 |

A.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DA INTERFACE TIO₂-ELETRÓLITO

A.2.1 Parâmetros de Hückel estendido

Os orbitais moleculares para os cálculos de Hückel foram formados por orbitais atômicos de Slater centrados nas posições atômicas,

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}; \zeta) = \sqrt{\frac{1}{2n!}} (2\zeta)^{n+1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{A.3})$$

em que Y_{lm} são as esféricas harmônicas, $\{n, l, m\}$ são os números quânticos e ζ é um parâmetro semi-empírico. Os orbitais d do Ti e p do I foram descritos por combinações lineares de orbitais de Slater,

$$\chi_{nlm}(\vec{r}) = C_1 \varphi_{nlm}(\vec{r}; \zeta_1) + C_2 \varphi_{nlm}(\vec{r}; \zeta_2). \quad (\text{A.4})$$

Os parâmetros otimizados utilizados nos cálculos de Hückel estão reunidos na tabela (7).

A mesma classificação dos elementos químicos foi utilizada para a geração da interação de pares e cargas nos cálculos de mecânica molecu-

lar. Os símbolos EHT IX e IC significam, respectivamente, os átomos de iodo externos e central para o anion I_3^- . O termo VSIP significa potencial de ionização do estado de valência e k é o parâmetro de Wolfsberg-Helmholz.

Tabela 7: Parâmetros EHT otimizados.

| Resíduo | Elemento | Símbolo | Orbital | VSIP (eV) | ζ_1 | ζ_2 | C_1 | C_2 | k |
|-----------------------------|----------|---------|----------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|--------|
| I ₂ | I | I | <i>s</i> | -18.000 | 2.8267 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.6004 |
| I ₂ | I | I | <i>p</i> | -12.511 | 2.4102 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.6786 |
| I ₃ ⁻ | I | IX | <i>s</i> | -17.469 | 3.6661 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.8096 |
| I ₃ ⁻ | I | IX | <i>p</i> | -12.796 | 2.5609 | 0.1447 | 0.9776 | 0.2103 | 1.6954 |
| I ₃ ⁻ | I | IC | <i>s</i> | -17.630 | 3.6898 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 0.3166 |
| I ₃ ⁻ | I | IC | <i>p</i> | -13.003 | 2.5811 | 0.1790 | 0.9960 | 0.0894 | 3.3240 |
| ACN | N | YN | <i>s</i> | -25.758 | 1.9500 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.0271 |
| ACN | N | YN | <i>p</i> | -12.686 | 1.9500 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 2.3149 |
| ACN | C | YC | <i>s</i> | -22.347 | 1.6250 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.9912 |
| ACN | C | YC | <i>p</i> | -12.307 | 1.6250 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.7437 |
| ACN | C | CT | <i>s</i> | -21.415 | 1.6250 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.0803 |
| ACN | C | CT | <i>p</i> | -12.301 | 1.6250 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 2.4764 |
| ACN | H | HC | <i>s</i> | -14.312 | 1.3000 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.6586 |
| TiO ₂ | Ti | TiD | <i>s</i> | -8.970 | 1.0750 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.7500 |
| TiO ₂ | Ti | TiD | <i>p</i> | -5.440 | 1.0750 | 0.0000 | 1.0000 | 0.0000 | 1.7500 |
| TiO ₂ | Ti | TiD | <i>d</i> | -11.796 | 4.5500 | 1.4000 | 0.4206 | 0.7839 | 0.6183 |